6

40

ÜBER DIE

CHEMISCHEN WIRKUNGEN

DES

FARBIGEN LICHTES

UND DIE

PHOTOGRAPHIE IN NATÜRLICHEN FARBEN

VON

DR. JOSEF MARIA EDER.

WIEN.
VERLAG DER PHOTOGRAPHISCHEN CORRESPONDENZ.
(DR. E. HORNIG.)
LEIPZIG: HERMANN VOGEL, VORMALS RUD. WEIGEL'S BUCHHANDLUNG.
1879.

Separat-Abdruck aus dem Programm der k. k. Ober-Realschule in Troppau.

Ueber die

chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes

und die

Photographie in natürlichen Farben

von

Dr. Josef Maria Eder.

Vorwort.

Es genügt bei dem Studium auf dem Gebiete der Chemie des Lichtes nicht mehr, schlechtweg von den „Wirkungen des Lichtes", worunter das weisse Sonnenlicht verstanden wird, zu sprechen. Die in der Physik des Lichtes mit Consequenz durchgeführte Sonderung des weissen Lichtes in Lichtsorten von verschiedener Brechbarkeit muss auch beim Studium der chemischen Lichtwirkungen zu Grunde gelegt werden. Man muss die Wirkung der farbigen Lichtstrahlen des Spectrums in's Auge fassen, was um so nothwendiger ist, als in fast allen Fällen jede Spectralfarbe einen von der anderen verschiedenen chemischen Effect nach sich zieht.

Die theoretische Photochemie, sowie die practische Photographie, muss auf diesen Umstand Rücksicht nehmen. Die erstere, obwohl sie eines der interessantesten Capitel der Chemie bildet, wird von den Chemikern sehr wenig cultivirt und so wenig beachtet, dass auch in den grössten neueren Handbüchern der Chemie die Arbeiten Becquerel's (La lumière, 1868), Hunt's (Researches on light, 1854), Herschel's, H. W. Vogel's u. A. viel zu wenig berücksichtigt sind und darüber so gut wie nichts zu finden ist; die Physiker ihrerseits pflegen den Gegenstand den Chemikern zuzuschieben und der Photograph — welchem wohl das Wichtigste von Prof. Dr. H. W. Vogel in Berlin (Lehrbuch der Photographie) in gediegener Form zurecht gelegt wurde, — kann den Gegenstand nur schwierig verfolgen; trotzdem macht

die photographische Praxis bereits schüchterne Versuche, die Chemie des farbigen Lichtes zu verwerthen.

Da ich selbst mit einer grösseren Arbeit über Pyroxylin und das photographische Collodion beschäftigt bin und ausser dem theoretischen Theil über das erstere (welcher in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien niedergelegt ist) auch einen practischen über das zweite unter den Händen habe, sah ich mich veranlasst, ausser meinen Versuchen die Resultate der photo-chemischen Untersuchungen über die in der Photographie besonders wichtigen Silberverbindungen nach den Quellen zu studiren. In der Folge zog ich andere Substanzen, deren Verhalten gegen farbiges Licht zum Theile bekannt war, zum Theile auch von mir untersucht wurde, ebenfalls heran und nahm sie in diese Blätter auf und wies auch der Photographie in natürlichen Farben einen kleinen Raum zu.

So entstand diese Arbeit, welche trotz ihrer Kürze wohl der vollständigste Essai über die Chemie des farbigen Lichtes sein dürfte und beitragen soll, das Studium und die Forschung auf photo-chemischem Gebiete zu erleichtern.

Troppau, Juni 1879.

Dr. J. M. Eder.

Eingehende Forschungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes wurden schon seit einem halben Jahrhundert gemacht. Dieselben sind in Anbetracht der subtilen Reactionen, von welchen sie begleitet sind, mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn es ist bei den Lichtwirkungen nicht nur die Qualität der verwendeten chemischen Agentien, sondern auch die Qualität des einwirkenden Lichtes von bedeutendem Einflusse auf den Verlauf der Zersetzung.

Es ist interessant zu sehen, wie viel schon vor Decennien in dieser Richtung geleistet worden ist, wenn auch nicht geläugnet werden kann, dass erst die neueren Photochemiker an der Hand der Spectralanalyse den chemischen Process der Lichtwirkung viel mehr aufklärten.

Von allen Verbindungen sind die Silbersalze in ihrem Verhalten gegen Licht am genauesten untersucht worden. An diesen wurde zuerst die Beobachtung gemacht, dass nicht alle Strahlen des Spectrums dieselben chemischen Wirkungen hervorbringen. Desshalb will ich zuerst die Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberverbindungen besprechen; diese nehmen auch in der Photographie den ersten Rang ein.

Fast alle Silbersalze färben sich an dem weissen Lichte dunkel und bei fast allen wirkt das blaue und violette Licht kräftiger reducirend als das rothe.

Schon Scheele schrieb 1777 in seiner Schrift „Von der Luft und der Erde": Von allen Strahlen des Spectrums wirkt das Violett am stärksten schwärzend auf Chlorsilber.

Als Sennebier im Jahre 1785 Scheele's Versuch wiederholte, überzeugte er sich, dass im violetten Lichte in 15 Sekunden dieselbe Schwärzung des Chlorsilbers erfolge, wie im rothen Lichte in 20 Minuten.

Bérard (Gilbert, Annalen d. Phys. Bd. 46, pg. 376) und Seebeck (Göthe, zur Farbenlehre, Bd. 2, pg. 716) bestätigten im Anfange dieses Jahrhunderts, dass der äusserste Rand des Violett die stärksten chemischen Wirkungen zeigt und ein mit Chlorsilber überzogenes Papier, dem Lichtspectrum ausgesetzt, im violetten Lichte stark, im blauen weniger, im gelben sehr schwach oder oder gar nicht, im rothen Licht aber nur schwach gefärbt werde.

Im Jahre 1801 hatte Ritter (Ueber die chemischen Lichtstrahlen, Gilbert, Annal. d. Physik. Bd. 7, pg. 527; Bd. 12, pg. 409) gefunden, dass Chlorsilber auch jenseits des Violett des Sonnenspectrums in kurzer Zeit sich dunkel färbt. Er folgerte daraus, dass sich in dem Sonnen-

spectrum zweierlei Arten von unsichtbaren Strahlen finden; die eine ausserhalb des Roth (wo bekanntlich die unsichtbaren Wärmestrahlen sich befinden) die andere jenseits des Violett mit besonders ausgesprochener chemischer Wirkung. Wollaston (Ueber gewisse chemische Wirkungen des Lichtes, Gilbert, Annal. d. Physik, Bd. 39, pg. 291) bestätigte Ritter's Angabe. Bekanntlich enthält das Ultraviolett des Sonnenlichtes zahlreiche Linien, welche dem Auge unsichtbar ganz besonders schön auf einer photographischen Platte hervortreten. —

Man setzt die zu untersuchenden Substanzen am besten der Wirkung der einzelnen Spectralfarben aus. Die Versuche mit den reinen Spectralfarben sind viel exacter, als solche mit gefärbten Gläsern. Das durch verschiedenfarbige Gläser hindurchgegangene farbige Licht zeigt, ähnlich den Spectralfarben, eine abweichende chemische Wirkung, wie schon Seebeck angab. Er fand: Chlorsilber schwärzt sich unter violetten, blauen und blaugrünen Gläsern, unter gelben, gelbgrünen und rothen bleibt es fast unverändert. Auch andere gelbe Substanzen nehmen dem durchgehenden Sonnenlichte seine schwärzende Kraft; Chlorsilberpapier bleibt unverändert in Licht, welches durch Kaliumchromat[1]), Schwefelammonium, Eisenchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid fällt. (Draper, Philosophical Magazine and Journal, Bd. 16, pg. 81). Becquerel hat in seinem interessanten „Memorial" (Annal. de Chimie et Physique, 1843. Bd. 9) bei der Verwendung farbiger Gläser viele äusserst interessante Erscheinungen beobachtet[2]). Er untersuchte, welche Lichtstrahlen farbige Gläser durchlassen und machte aufmerksam, dass solches Licht vor dem Spectralapparat nicht homogen ist und desshalb die Gläser vor ihrer Benützung zu photographischen Untersuchungen mit dem Spectroskop geprüft werden müssen.

Da auf die meisten chemischen Verbindungen das blaue und violette Ende des Spectrums die stärkste reducirende Wirkung ausübt, hat man schon vor langer Zeit, seit dem Beginne der Photographie, die Fenster des photographischen Laboratoriums mit gelben oder rothen Glase verschlossen; solches Licht wirkt auf die gebräuchlichen photographischen Präparate nicht ein und man liess sich verleiten das gelbe und rothe Licht überhaupt für „nicht aktinisch" zu halten.

Nicht allen Strahlen des Spectrums kommt also dieselbe chemische

[1]) Hunt empfahl 1855 ein Gemenge von Kaliumbichromat mit Gummi oder Leim zum Ueberziehen der Fenster von Dunkelkammern, in welchen lichtempfindliche Platten präparirt werden. (Dingler, Polyt. Jour., Bd. 136, pg. 206). Ich kann diesen Vorschlag nicht anempfehlen, weil derartige Gemenge im Lichte bald braun und grün werden und dann nicht mehr so wirksam sind. — Ueber das Verhalten von anderen Farbstoffen, namentlich organischen s. Bardy, Bull. Soc. franç. 1879, pg. 98; Abney; Tóth's und meine Abhandlung, Phot. Corresp. 1879, pg. 80.

[2]) Vergl. Monckhoven, Handbuch der Photographie. 1864, pg. 350.

Wirksamkeit zu und auf verschiedene Verbindungen wirken die Farben auch in verschiedenem Sinne zersetzend ein.

Sogar die sehr nahe verwandten Halogenverbindungen des Silbers erleiden durch die farbigen Lichtstrahlen verschiedenartige Zersetzungen. Dies zeigte zuerst John Herschel im Jahre 1840 und besonders Robert Hunt (in seinem ausführlichen Werke, „Researches on light, 1854") an Daguerrotypplatten. Die Wirkung des Spectrums auf nasse Collodionplatten mit Jodbromsilber untersuchte zuerst J. Müller (Poggend. Bd. 97, pg. 135; Kreutzer, Jahrber. Phot. 1856, pg. 161). Er liess durch den Photographen Haase in Freiburg derartige Spectra photographiren. Es zeigte sich dort, dass nur die brechbaren Strahlen von G abwärts zu einer Abbildung Anlass gaben und dass die Abbildung gerade wie die Fluorescenzerscheinungen sich weit über den sichtbaren Theil des Spectrums hinaus erstreckte. Auf einer 15 Sekunden der Lichtwirkung ausgesetzten nassen Collodionplatte war das Spectrum mit allen Fraunhofer'schen Linien abgebildet, von der Linie G an bis zur Gruppe P, welche Stokes bei der Fluorescenz wahrgenommen hatte; die Linien H, sowie L, M, N, O erschienen gerade so wie bei dem Stoke'schen Spektrum auf Chinin; ein Beweis, dass dieselben Strahlen Fluorescenz hervorrufen können, welche chemisch auf lichtempfindliche Silbersalze wirken. Im Jahre 1857 hatte Helmholtz gelungene Photographien des ultravioletten Endes des Spektrums in einer Sitzung der niederrheinischen Gesellschaft in Bonn vorgelegt (Kreutzer, Jahrber. 1857). Seitdem wurde das Spectrum der Sonne häufig photographirt, namentlich von Rutherford in New-York, welcher ein Spectrum von nicht weniger als 2¹/₁₀ M. Länge in 15 einzelnen Abschnitten aufnahm. Auch Gasspectra etc. wurden photographirt.

Es ist merkwürdig, dass die Silberverbindungen, je nach der Art der Einwirkung des Lichtes, sich gegen dasselbe verschieden verhalten; anders, wenn man dieselben freiwillig schwarz werden lässt, als wenn man sie hervorruft. Von ebenso grossen Einfluss ist die Natur des Hervorrufes (Quecksilber, Eisenvitriol, Pyrogallussäure etc.)[1]. Um ein Lichtbild mittelst Hervorrufung zu erzeugen, braucht man immer eine kürzere Lichtwirkung, als wenn man ein Bild ohne dieselbe erhalten will: dies gilt bei den Halogenverbindungen des Silbers für jede Farbe des Spectrums.

Das specielle Verhalten der einzelnen Silberverbindungen gegen das farbige Licht ist folgendes:

---

[1]) Das latente Bild kann auch mit Uransalzen (Monckhoven), Glucosiden, Zucker, organischen Eisensalzen, organischen Säuren, Harzen, ätherischen Oelen, organischen Basen etc. entwickelt werden (Carey Lea, Brit. Jour. Nr. 894; Phot. Revue 1877, pg. 45). In Bezug auf das Spectrum sind diese Hervorrufer noch nicht untersucht.

Salpetersaures Silber ist in reinem Zustande oder in reiner wässeriger Lösung (bei Abwesenheit von organischen Substanzen) so gut wie nicht lichtempfindlich. Mit organischen Substanzen, z. B. Albumin, Leim, Papier etc. schwärzt es sich rasch, und zwar im blauen Lichte stark, dagegen im rothen nicht. Ein mit Silbernitrat getränktes Papier schwärzt sich im Sonnenspectrum vom Violett bis zum Gelb. Das Papier nimmt unter dem Spectralblau eine bläulich-braune, unter dem Violett eine eigenthümliche Rosafärbung an. Das Minimum der Wirkung erstreckt sich beinahe bis in die Mitte des Gelb und das Maximum scheint bis in die Mitte des Blau zu gehen, während die Wirkung bis an den Rand des Violett sehr gering ist; im Ultraviolett ist nur eine sehr schwache Wirkung bemerklich. (Herschel, Photogr. News. 1859, Bd. 3, pg. 2; Halleur, Die Kunst der Photographie, 1853, pg. 52.)

Jodsilber. Wird ein mit Jodsilber imprägnirtes trockenes Papier dem Spectrum exponirt, so erhält man nach Herschel ein Bild vom Roth bis in's Violett und zwar weiter in's Violett als beim Bromsilber (Photogr. News. 1858, Bd. 2, pg. 229). Jodsilber-Papier ist für das äusserste Violett des Spectrums am empfindlichsten (das Maximum der Empfindlichkeit variirt mit der Quantität des gegenwärtigen freien Silbernitrates). Die Wirkung beginnt in der Mitte des Roth, wo das Papier eine aschgraue Farbe annimmt, während es unter den am meisten gebrochenen Strahlen eine röthlich-gelbe Färbung erhält. Die Wirkung in's Ultraviolett geht beim Jodsilber-Papier weiter als beim Chlorsilber und Bromsilber. (Hunt, Halleur, a. O. pg. 63).

Bei dem beschriebenen Versuch wird der Lichteindruck dem Auge unmittelbar sichtbar. Anders verhält es sich bei entwickelten Bildern, bei welchen das latente Bild erst durch „Entwickler" hervorgerufen werden muss.

Mit Quecksilber hervorgerufene Jodsilber-Daguerrotypplatten zeigen gegen das rothe Licht eine sehr geringe Empfindlichkeit. Sie werden aber auch im Roth noch schwach rosig gefärbt, im Orange und Gelb fanden Hunt und Herschel keine Wirkung, im Grünen eine kaum wahrnehmbare, dagegen im Blau bis Ultraviolett eine höchst energische Einwirkung. Das Maximum der Wirkung ist zwischen G und H; sie erstreckt sich von Ultraviolett aber nur bis zu F. (Becquerel.) Bei genügend langer Belichtung (Draper) oder wenn man die Jodsilberplatte zuvor einige Sekunden lang dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, erzeugt das Spectrum vom Ultraviolett bis in's Roth eine deutliche Wirkung. (Becquerel; La lumière, pg. 89.)

Jodsilber-Collodionschichten mit Pyrogallussäure entwickelt, erleiden im Roth keine oder fast keine Veränderung; im Orange, Gelb und Grün tritt nach Crookes auch bei der längsten Be-

lichtung keine Veränderung auf, während das Blau und die darüber hinausliegenden Strahlen darauf sehr energisch wirken. Wenn die Belichtung länger fortgesetzt wird, als zur gehörigen Einwirkung der blauen und violetten Strahlen aussreicht, solarisiren diese,[1]) obwohl Gelb, Orange und Grün noch keine Wirkung hervorbringen. Das Maximum der Wirkung liegt im Indigo und im Anfange des Violetten. Monckhoven fand Jodsilber bis zur Grenze des Orange empfindlich.

Schulz-Sellack (Berliner Ber. Bd. 4, pg. 210) constatirte, dass eine nach dem gewöhnlichen nassen Verfahren präparirte Jodsilberschicht auf Collodion (durch Ueberziehen von Glas mit jodidhältigem Collodion, Tauchen in eine Silbernitratlösung und Entwickeln mit Eisenvitriol) empfindlich vom Ultraviolett bis über die Linie G hinaus ist. Becquerel fand dasselbe Resultat. (La lumière, pg. 86.)

Vogel beobachtete, dass die chemische Wirkung der verschiedenen Farben äusserst different ist, je nachdem man die Silberhaloidsalze in reinem Zustande oder unter Silbernitrat oder einem organischen Sensibilisator exponirt und dass die Empfindlichkeit weit nach dem rothen Ende hin reicht. Es wurde Jodcadmium-Collodion im Silberbade sensibilisirt, gut gewaschen und getrocknet; nach der Exposition wurde mit Eisenvitriol, Citronensäure und Silbernitrat oder (bei Chlorsilber und Bromsilber) mit ammoniakalischer, Bromkalium enthaltender Pyrogallussäurelösung entwickelt.

Derartiges reines trockenes Jodsilber fand er empfindlich von der Linie H bis D, mitunter bis zu A, mit dem Maximum der Empfindlichkeit zwischen G und F. Feuchtes Jodsilber ist etwas weniger in's Grün hinein empfindlich. Merkwürdig ist das Verhalten des unter Silbernitrat belichteten Jodsilbers, dessen Empfindlichkeit von Ultraviolett bis G ansteigt, hier ein Maximum erreicht und dann plötzlich abfällt. (Ebenso Becquerel.) — Jodsilber zeigt also im Allgemeinen seine grösste Empfindlichkeit für den indigoblauen Theil des Spectrums.

Bei hinlänglich langer Belichtung ist aber trockenes Jodsilber für alle Spectralfarben bis nahe zur Linie A im Roth empfindlich. (Poggend. Annal. Bd. 150, pg. 453.)

Bromsilber zersetzt sich im Allgemeinen weniger rasch am Lichte als Jodsilber. Ebenso, aber nicht so stark wie beim Jodsilber, begünstigt eine kleine Menge von anwesendem freien Silbernitrat die Zersetzung durch das Licht.

---

[1]) Belichtet man Silbersalze lange Zeit, so nimmt bis zu einer gewissen Grenze die Fähigkeit mit dem Entwickler ein Lichtbild zu geben zu, bei fortgesetzter Belichtung nimmt sie wieder ab, das Bild geht zurück und erscheint schliesslich beim Entwickeln fast gar nicht. Diese Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen Solarisation.

Ein durch doppelte Zersetzung mit Bromsilber (mit überschüssigem Silbernitrat) präparirtes Papier wird durch die Spectralfarben bis in's äusserste sichtbare Roth zersetzt. Das Maximum der Wirkung wird im Indigo geübt. (Herschel.) Die Wirkung ertreckt sich von H bis F; wird aber das Papier zuvor dem zerstreuten Tageslichte für kurze Zeit ausgesetzt, so schwärzt es sich unter dem Spectrum bis zum Roth. (Becquerel, La lumière, pg. 86.)

Mit Brom dargestellte Daguerrotypplatten (mit Quecksilber hervorgerufen) sind mehr als Jodsilber gegen das grüne Licht empfindlich, wesshalb Hunt schon im Jahre 1840 und 1842 (Philos. Transact; Dingler, Polytech. Jour. Bd 133, pg 430) seine Anwendung empfahl und sagte: „Es müsse eine neue Photographie geschaffen werden, in welcher Brom die Grundlage bildet". In der That wurden in der Folge die Daguerrotypplatten mit Jod-Brom erzeugt (häufig wurde auch noch Chlor benützt).

Bromsilber auf Collodion, nach dem nassen Verfahren (mit überschüssigem Silbernitrat) erzeugt und mit Pyrogallussäure hervorgerufen, ist unendlich viel unempfindlicher gegen weisses Licht als Jodsilber und die erhaltenen Bilder zeigen keine besondere Kraft; dagegen wird das Grün besonders schön wiedergegeben (Herschel). William Crookes beobachtete dieselbe Wirkung und bemerkte, dass dieselbe sich hauptsächlich von E und F bis zum Violett nach H erstreckt. Schultz-Sellack fand nasses Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat (präparirt und entwickelt wie oben beim Jodsilber angegeben) bis nahe zur Linie F im Blau empfindlich, Becquerel bis nahe zur Linie E (La lumière, pg. 86).

Während nach H. W. Vogel (Photogr. Corresp. Bd. 10, pg. 212) das nasse Bromsilber auf Collodion (mit überschüssigem Silbernitrat) besonders empfindlich bei der sauren Entwicklung mit Eisenvitriol für die stärker brechbaren blauen Strahlen des sichtbaren Spectrums ist, zeigt trockenes Bromsilber auf Collodion (durch Abspülen und Trocknen gewöhnlicher nasser Platten erhalten) eine weitergehende Farbenempfindlichkeit, welche sich über D hinaus in's Rothgelb, ja selbst bis in's Ultraroth erstreckt. Anwesenheit von Silbernitrat erhöht die Wirkung des blauen und grünen Lichtes. Bei hinreichend langer Exposition ist reines trockenes Bromsilber auf Collodion bis in's Ultraroth empfindlich, so dass die Linie A deutlich photographirt werden kann, sowie eine Strecke in's Ultraroth, so gross wie die Entfernung BA (Berlin. Berichte, Bd. 8, pg. 1635). Namentlich alkalische Pyrogallus-Entwicklung eignet sich zur Photographie des rothen Lichtes. [1])

[1]) Ueber den Einfluss der molecularen Structur des Bromsilbers auf die Farbenempfindlichkeit s. u.

Chlorsilber. Reines Chlorsilber schwärzt sich am stärksten im Blau bis Ultraviolett. — Chlorsilberpapier mit überschüssigem Silbernitrat schwärzt sich zuerst im Ultraviolett, dann zwischen H und G, später im Blau bis nahe F. Ist aber das Chlorsilber vorher einige Momente dem Tageslichte ausgesetzt gewesen (doch nicht so lange als es nöthig ist einen sichtbaren Lichteindruck zu erzeugen), so färbt es sich im Spectrum bis zum äussersten Roth. Auf solchem vorher belichtetem Papier finden sich zwei Maxima der Lichtwirkung, eines zwischen G und H, das andere zwischen D und E. (Becquerel, La lumière, pg. 84.) Diese Erscheinung erklärt H. W. Vogel (Poggend. Bd. 153, pg. 248; Lehrb. Photogr. 3. Aufl.) dadurch, dass Chlorsilber durch Annahme der violetten Farbe im Lichte[1]) die Fähigkeit erhalten hat, gelbes und gelbrothes Licht stärker zu absorbiren und dass in Folge dessen die Anfangs unwirksamen Strahlen aktiv werden. Man kann sagen, dass beim gewöhnlichen Chlorsilbercopierprocesse der Photographen das Ultraviolett und das sichtbare Violett ganz besonders wirksam sind. Ebenso beim Aktinometer Bunsen und Roscoë's, welche zu ihrem „Pendelphotometer" Chlorsilberpapier anwenden.[2])

Chlorsilber auf Collodion mit überschüssigem Silbernitrat ist (mit Entwicklung) für das äusserste Violett bis zur Linie G empfindlich. Trockenes Chlorsilber auf Collodion zeigt nach der Entwicklung eine Schwärzung von Violett bis in's Roth, wenn die Belichtung genügend lang war; bei sehr langer Belichtung sogar bis zur Linie A. Es ist bei seiner Anwendung zu Trockenplatten viel weniger lichtempfindlich als Bromsilber und muss $2\frac{1}{2}$ mal länger exponirt werden (Schultz-Sellack; H. W. Vogel, Poggend. Bd. 153, pg. 223; Becquerel, Phot. Mitth. Bd. 11, pg. 182).

Während Jodsilber und Bromsilber, sowohl beim einfachen Belichten im Spectrum, als nach der Entwicklung des latenten Bildes die chemische Lichtwirkung durch eine mehr oder weniger intensive Schwärzung zum Ausdrucke bringen, und niemals ein farbiges Bild geben, ist es beim Chlorsilber möglich, die Spectralfarben in ihren natürlichen Farben wiederzugeben.

Dr. Seebeck aus Jena war der Erste, welcher 1810 feststellte, dass das Spectrum in seinen natürlichen Farben auf Chlorsilberpapier reproducirt werden kann. In Göthe's Farbenlehre theilt er darüber Folgendes mit (s. auch De Roth, Fortschritte der Photogr. 1868, pg. 20): „Als

[1]) Es bildet sich hierbei Silbersubchlorid.

[2]) Die Zeit, welche nöthig ist, eine ganz bestimmte Färbung hervorzubringen, ist der chemischen Lichtintensität proportional. (Vergl. Bunsen und Roscoë, Poggend. (1862) Bd. 117, pg. 529; Bd. 124, pg. 353; Bd. 137, pg. 404; Ergänzungsbd. 5, pg. 177. — Phot. Arch. 1871, pg. 124.)

ich das Spectrum eines fehlerfreien Prismas auf noch feuchtes und auf Papier gestrichenes Chlorsilber fallen liess und 15 bis 20 Minuten durch eine schickliche Vorrichtung in unveränderter Stellung erhielt, fand ich das Chlorsilber folgendermassen verändert. Im Violett war es röthlichbraun (bald mehr violett, bald mehr blau) geworden und auch noch über die Grenze des Violett hinaus erstreckte sich diese Färbung, doch war sie nicht stärker als im Violett; im Blauen des Spectrums war Chlorsilber rein blau geworden und diese Farbe erstreckte sich abnehmend und heller werdend bis in's Grün; im Gelben fand ich das Chlorsilber mehrentheils unverändert, bisweilen kam es mir etwas gelblicher vor, als vorher; im Roth dagegen und mehrentheils noch etwas über das Roth hinaus, hatte es meist eine rosenrothe oder hortensienrothe Farbe angenommen".

„Das prismatische Farbenbild hat jenseits des Violett und jenseits des Roth noch einen mehr oder minder hellen, farblosen Schein; in diesem verändert sich das Chlorsilber folgendermassen: Ueber den oben beschriebenen braunen Streifen, — der im Violett und hart darüber entstanden war, — hatte sich das Chlorsilber mehrere Zoll hinauf, allmählig heller werdend, bläulich-grau gefärbt, jenseits des rothen Streifens aber, der soeben beschrieben worden, war es noch eine beträchtliche Strecke hinab schwach röthlich geworden."

„Wenn am Lichte grau gewordenes, noch feuchtes Chlorsilber ebenso lange der Einwirkung des prismatischen Sonnenbildes ausgesetzt wird, so verändert es sich im Violett und Blau wie vorhin; im Rothen und Gelben dagegen wird man das Hornsilber heller finden, als es vorher war, zwar nur wenig heller, aber deutlich und unverkennbar. Eine Röthung in oder hart unter dem prismatischen Roth wird man auch hier gewahr werden."

So berichtet Dr. Seebeck schon 1810. Es war also durchaus nichts Neues in der Beobachtung, welche Sir John Herschel im Jahre 1839 (Athenaeum, Nr. 621) veröffentlichte, dass nämlich ein mit Chlorsilber präparirtes und im Sonnenlichte geschwärztes Papier unter dem Einflusse der Strahlen des Spectrums im Rothen, Grünen und Blauen analoge Farben annimmt.

Seit 1848 gelang es dem französischen Physiker Edm. Becquerel (Annal. Chim. Phys. (3) Bd. 22, pg. 451; Poggend. Bd. 77, pg. 512; Polytech. Centrlbl. 1848 und 1849) nicht nur alle Spectralfarben, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Farben von Zeichnungen und Naturgegenständen auf einer Daguerrotypplatte aufzunehmen. Niepce verfolgte den Gegenstand weiter; die Farben, welche Niepce erhielt, waren weit glänzender und kräftiger als die früheren.

Wird eine blank polirte Silberplatte mit einer dünnen Schicht von Chlorsilber überzogen, so verändert sie sich unter dem Einflusse des Sonnenspectrums derartig, dass die afficirten Stellen Farbennuancen zeigen, ähnlich den farbigen Strahlen, von denen sie getroffen wurden. Die „Chlorirung“ der Silberplatte kann auf verschiedene Weise mit wechselndem Erfolge vorgenommen werden:

Man taucht die Silberplatte in eine Lösung von Eisenchlorid oder Kupferchlorid (Becquerel), ein Gemenge von beiden oder in eine erwärmte Lösung von Chlorkalium und Kupfervitriol, wäscht sie nach einigen Sekunden und trocknet (Niepce de St. Victor, Compt. rend. Bd. 31, pg. 491); oder man hält sie über Chlorwasser bis sie eine weissliche, schwach rosenrothe Farbe angenommen hat (Becquerel).

Becquerel zog die Chlorirung auf galvanischem Wege vor: Die Silberplatte wird als positiver Pol in verdünnte Salzsäure (1: 8) getaucht (der negative Pol ist ein Platinblech); sie nimmt im Zeitraum einer Minute allmählig eine graue, gelbliche, violette, bläuliche Farbe an, die dann in derselben Reihenfolge sich wiederholt; in dem Augenblick, bevor das Violett zum zweiten Blau übergeht, wird die Operation unterbrochen, die Platte abgespült und über einer Weingeistflamme getrocknet. Diese Silberplatte gibt jetzt alle Farben des Spectrums wieder; das Blau und Violett am schönsten, das Gelb am schwächsten. Erwärmen auf 100° wodurch die Schicht rosenroth wird, erhöht die Empfindlichkeit, namentlich für Gelb. (Ausführlicheres s. ausser a. a. O. Den Bericht Becquerel's in der Sitzung der Photogr. Gesellschaft zu Paris am 18. December 1857; auch Heinlein, Photographikon, pg. 384; Dingler, Polytechn. Jour., Bd. 134, pg. 123. — Phot. Arch. 1868, pg. 300).

Die Empfindlichkeit der Chlorsilberschicht gegen farbiges Licht hängt von der Dicke der Schicht und der Concentration der Chlorirungs-Lösung ab; ausserdem von der Reinheit des Silbers, welches nicht einmal 10 Proc. Kupfer enthalten soll. (Niepce; ausser a. a. O. s. Martin, Handbuch d. Photogr. 1857, pg. 311. Erste und zweite Abhandlung). Kupferchlorid ertheilt den Farben grössere Lebhaftigkeit als Chlorwasser allein. Bei der Anwendung von verdünntem Chlor wird besonders das Gelb reproducirt, concentrirtes Chlorwasser gibt besonders das Roth und Orange. Auch eine Mischung von Chlormagnesium und Kupfervitriol ist empfehlenswerth.

Später chlorirte Niepce mit Chlorkalk; dieses alkalische Bad ist nicht so empfindlich und gibt auch keine so gleichbleibenden Resultate, wie die Chlorirung von Becquerel (s. o.), sie ist aber sehr einfach. Sehr begünstigt wird die Empfindlichkeit einer präparirten Silberplatte, wenn man sie vor der Exposition mit einer gesättigten Lösung von geschmolzenem Chlorblei in Dextrinlösung überzieht. (4. Abhandlung.

Compt. rend. 1862. Bd. 54, pg. 281. Kreutzer, Zeitschrift f. Photogr. 3. Jahrg., pg. 5; auch Heinlein a. a. O.) Auf solchen Schichten werden immer positive (directe) Bilder erhalten, d. h. die schwarzen Linien eines Kupferstiches werden schwarz wieder gegeben. (Compt. rend. 1862. Bd. 54, pg. 299; Kreutzer, a. a. O., pg. 7.)

Auch auf Chlorsilbercollodion werden mitunter farbige Bilder erhalten; nach dem Fixiren mit Cyankalium treten die Farben nach der Einwirkung der Dämpfe von Chlor-jod hervor. (Testud de Beauregard, Kreutzer, Jahrber. Photogr. 1857, pg. 302; Bull. soc. franç. 1857, pg. 116, vergl. Diamond, Heinlein, Photographicon, pg. 390). Chlorsilber-Collodionemulsion (mit wenig überschüssigem Silbernitrat u. Citronensäure?) färbt sich bekanntlich im Tageslicht schiefergrau. Diese Schicht — welche jetzt Silberchlorür enthält — färbt sich unter verschiedenen Gläsern verschiedenfarbig. Unter Rubinglas wird sie Roth, unter Anilingrün ebenfalls grün etc. (Simpson, Photogr. Corresp. 1866. Bd. 3, pg. 100.)

Reines Chlorsilber (auf Papier) wird im Ultraviolett deutlich violett gefärbt; im sichtbaren Spectrum aber langsam verändert; wurde es zuvor dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt (also violettes Subchlorid gebildet), so gibt es die Spectralfarben mit derselben Farbe wieder, wobei allerdings Gelb und Grün sehr blass und kaum sichtbar sind. Chlorsilber mit überschüssigem Silbernitrat wird nur im Ultraviolett geschwärzt; wurde es aber dem zerstreuten Tageslichte exponirt, so ist es dann auch im sichtbaren Theile des Spectrums und zwar von Blau bis Roth empfindlich. Die Farben kommen zwar schwach, sind aber gut zu erkennen. (Becquerel, Phot. Arch. 1868, pg. 300.)

Durch geeignete Zusätze — namentlich sauerstoffhaltige Salze — gibt das violette Silberchlorid auf Papier bessere farbige Bilder.

Poitevin erzeugt auf gewöhnlichem photographischen Rohpapier zuerst eine Chlorsilberschicht, indem er dasselbe auf Kochsalz — dann auf Silbernitratlösung schwimmen lässt. Nach dem Abwaschen des freien Silbernitrates wird das Papier in sehr verdünnte Zinnchlorürlösung gelegt; die Schale muss dann 5 bis 6 Minuten dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt werden, worauf das Papier herausgenommen und gut abgewaschen wird. Um die Empfindlichkeit des auf dem Papiere erzeugten violetten Silbersubchlorides zu erhöhen, wird es mit einer Mischung von Kaliumbichromat und Kupfersulfat behandelt. Die im Dunklen getrockneten Papiere geben unter farbigen Glasgemälden und im Vergrösserungsapparate farbige Abdrücke, welche mit Schwefelsäure fixirt werden können. (De Roth, Fortschritte der Photogr. 1868, pg. 22; Compt. rend. 1866, Bd. 61, pg. 11).

In neuerer Zeit hat sich besonders Saint-Florent (Bull. d. societé franç. phot. 1874. Photogr. Corresp. 1874, Bd. 11, pg. 65) mit

Versuchen, die Spectralfarben auf Silberchlorür zu geben, beschäftigt. Das Silberchlorür-Papier wird durch Eintauchen von gewöhnlichem Papier oder Albuminpapier in eine saure, Alkohol enthaltende Silbernitratlösung und darauffolgende Behandlung mit einer Lösung von Urannitrat und Chlorzink in salzsäurehältigem Alkohol hergestellt. Das Papier wird dann dem Lichte ausgesetzt, bis es violettblau bis lavendelblau wird. Vor der Belichtung wird das Papier mit einer schwachen Lösung von saurem Quecksilbernitrat sensibilisirt und nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier von dem Gemälde copirt. Im Lichte wird das Quecksilberchlorid (welches sich beim Baden bildet) in Quecksilberchlorür und Chlor zerlegt, welches sich mit dem Silberchlorür in weisses Chlorid verwandelt; zugleich geht das Silberchlorür in einen eigenen physikalischen Zustand über, in welchem es von den farbigen Strahlen afficirt wird. — Auch in Berührung mit concentrirter Salpetersäure färbt sich das Silberchlorür unter farbigen Negativen. — Bemerkenswerth ist der Umstand, dass alle derartig erhaltenen Farben mit Roth und Violett gemischt erscheinen, was wahrscheinlich der Einwirkung der ultrarothen und ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist. Benützt man Chlorsilbercollodion, so kann man heliochrome Bilder auf Glas herstellen.

Die Natur des Chlorides, d. h. das Metall, an welches Chlor gebunden ist, beeinflusst die Qualität des daraus erhaltenen Chlorsilbers derartig, dass auch das Licht darauf verschieden einwirkt. Dasselbe wurde schon bei der Photographie in natürlichen Farben mittelst Silbersubchlorid erwähnt; es gilt auch für Jod- und Bromsilber und auch für entwickelte Lichtbilder.

Also je nach der Natur des Chlorides, aus dessen Lösung das Chlorsilber gefällt wurde, erhält es unter verschieden gefärbten Gläsern verschiedene Färbungen; dieses Factum ist überraschend, denn man würde erwarten, dass das Chlorsilber durch die geringe Menge der in Folge der Präparation beigemengten, gegen Licht indifferenten, Nitrate nicht afficirt wird. Schon Hunt hatte die Erscheinung beobachtet. Er tränkte Papier mit verschiedenen Chloridlösungen, tauchte dann in Silbernitrat und belichtete unter verschiedenfärbigen Gläsern.

	Unter blauem	grünem	gelbem	rothem Glase
Salmiak . . .	olivenbraun	blassbraun	braun	dunkelorange
Chlorkalium . .	hellpurpurn	himmelblau	hellviolett	roth
Chlornatrium .	purpurn	blau	violett	rothbraun
Chlorbaryum .	purpurn	lila	rothbraun	blassroth
Chlorcalcium .	reichviolett	blassblau	blau	röthlich
Chlormangan .	reichbraun	röthlich	blassrosa	gelb
Eisenchlorür .	roth	farblos	blassroth	bleifarbig
Eisenchlorid . .	blau	gelblich	strohfarben	gelbgrün

Sind dergleichen Papiere durch weisses Sonnenlicht geschwärzt, so erhalten sie, demselben unter gefärbten Gläsern ausgesetzt, folgende Farben:

	Durch das weisse Licht erzeugte Färbung	Unter blauem	dunkelgrünem	gelbem	rothem Glase
Salmiak	rothbraun	olivengrün	dunkelgrün	schmutziggelb	roth
Chlorbaryum . .	dunkelbraun	dunkelbraun	schmutzig	grünbraun	roth
Wässeriges Chlor	reichbraun	blauschwarz	dunkel	dunkler	düsterroth
Wässeriges Chlor und Kali . .	grünbraun	schwarzbraun	dunkler	bläulich	geröthet

Bei längerem Aussetzen treten noch andere Farben auf.

Ganz ähnlich verhält sich Jod- und Bromsilber; auch diese zeigen bei der Zersetzung durch das Licht verschiedene Farbennuancen je nach der Art des angewendeten Jodides oder Bromides. Eine sehr alte Angabe von Zantedeschi und Borlinetto vom Jahre 1856 liegt mir vor (Sitzungsb. d. k. Academie Bd. 21, pg. 243; Kreutzer, Jahresber. Photogr. 1856, pg. 165). Sie erzeugten gewöhnliche Collodionnegative mit verschiedenen Jodiden, welche sie mit Pyrogallussäure entwickelten. Die Farbentöne der Negative im weissen Lichte sind folgende:

a. Bei dem mit Jodkalium erhaltenen Jodsilber schwarz.
b. Bei dem mit Jodcadmium erhaltenen dunkelviolett.
c. Bei dem mit Jodzink erhaltenen blass tuschfarb.
d. Aus Jodammonium röthlich schwarz.
e. Aus jodwasserstoffsaurem Chinin purpurroth.

Die jod-bromhaltigen Negativcollodien geben, je nach der Art des Metalles, an welches das Jod und Brom gebunden sind, verschieden aussehende Silbernegative, bald hell, bald dunkel gefärbt.

Die Wirkung der verschiedenen Bromide im Bromsilber-Emulsionsprocess wurde von Warnecke (Photogr. Mitth. Bd. 12, pg. 308, Bd. 13, pg. 36; auch Photogr. Corresp. 1878) untersucht, aber hauptsächlich nur für weisses Licht. Er fand die Intensität der Bilder und die Empfindlichkeit der Schicht je nach der Art des Bromides schwanken, z. B. Bromzink gibt dichtere Bilder als Bromkupfer und ist auch empfindlicher als die meisten anderen Bromide. Die Bromsilberemulsionen mit Collodion färben sich im Tageslichte verschieden, je nach der Natur des Bromides:

Blau färbt sich Bromsilber aus: Bromuran, Bromammonium, Bromkalium, Bromnatrium.

Roth: Bromcadmium, Bromzink.

Grau: Bromeisen, Brom.

Gegen gelbes Licht soll das aus Zinkbromid erhaltene Bromsilber

das empfindlichste, weniger dafür empfindlich das Bromkalium und Bromammonium sein.

Eine eigenthümliche Angabe über die Beziehungen, welche zwischen der Farbe gewisser gefärbter Flammen und den durch das Licht gefärbten Lichtbildern bestehen sollen, machte Niepce (Martin, Handb. d. Photogr. 1857, pg. 311). Er tauchte eine Silberplatte in Chlorwasser, welchem er ein Chlorid zugesetzt hatte, das die Eigenschaft besitzt, die Flamme zu färben. Das Sonnenspectrum wird besonders im Roth auf solchen Silberplatten gegeben, wenn dem Chlorwasser Chlorstrontium zugefügt war. (Chlorstrontium färbt die Weingeistflamme purpurroth.) Zusatz von Chlorcalcium oder Chloruran zum Chlorwasser bewirkt die Entstehung des Orange im Spectrum; für Gelb setzte er Chlornatrium zu. Den grünen Strahl erhält man, wenn das Chlor: Borsäure, Chlornickel, Kupfersalze enthält. Den blauen mit Chlorkupferammoniak; den violetten Strahl mit Chlorstrontium und schwefelsaurem Kupfer. Niepce meinte, dass alle Substanzen, welche farbige Flammen erzeugen, auch durch das Licht gefärbte Bilder geben. Alle Körper, welche die Flamme nicht färben, geben auch keine durch das Licht gefärbten Bilder. Ich erwähne diese Angaben nur der Vollständigkeit halber, obschon deren Richtigkeit keinerlei Bestätigung gefunden hat.

Fluorsilber ist viel weniger lichtempfindlich als Chlor-, Brom- oder Jodsilber. Es schwärzt sich weder direct im Lichte stark, noch liefert es gut entwickelbare latente Bilder. Gegen Ultraviolett soll es weniger, dagegen gegen Gelb und Grün mehr als Jod- und Bromsilber empfindlich sein. (Monckhoven.)

Gemenge von Jod-, Brom- und Chlorsilber untereinander vereinigen im Allgemeinen die Wirkungen der einzelnen Verbindungen, so dass derartige Gemenge häufig eine grössere qualitative und quantitative Empfindlichkeit als die einzelnen Componenten aufweisen. Desshalb werden solche Gemenge namentlich in der Photographie verwendet.

Daguerrotypplatten mit Jod-Chlor oder mit Jod-Brom sensibilisirt, geben das Spectrum von Ultraviolett (ebenso wie Jodsilber allein) bis in's äusserste Roth; das Maximum der Wirkung ist zwischen G und H. (Becquerel, La lumière, Bd. 2, pg. 91.) Auch die practische Daguerrotypie hatte bald die einfache Jodirung aufgegeben und statt dessen die Silberplatten mit Brom-Jod oder mit Brom-Jod-Chlor geräuchert und damit viel schönere Erfolge erzielt.

Im nassen Collodionverfahren wird gegenwärtig fast ausschliesslich Jodbromsilber (mit überschüssigem Silbernitrat und saurer Eisenentwicklung) verwendet, welches Gemenge empfindlicher ist, als jedes der beiden allein (Carey Lea, Jahrb. Chem. 1875, pg. 147). Müller und Schultz-Sellack stellten fest, dass die Empfindlichkeit

des Jodbromsilbers von Violett an weiter nach dem rothen Ende hin gehe, als bei Jodsilber allein. Letzterer fand solche Schichten von Ultraviolett bis zur Linie E im Grün empfindlich; die Farbenempfindlichkeit ist also bei einem Gemenge von Jodsilber und Bromsilber grösser, als bei jedem der einzelnen Salze. Nach H. W. Vogel ist Jodbromsilber auf Collodion unter Silbernitrat (nach dem gewöhnlichen nassen Verfahren mit Eisenentwicklung) bis zur Linie D empfindlich mit dem Maximum der Empfindlichkeit jenseits der Linie G; unter denselben Umständen ist das an Jodsilber reichere Gemenge von Jod- und Bromsilber unter Silbernitrat mehr für Ultraviolett und Violett empfindlich, das an Bromsilber reichere mehr für Hellblau und Grün. Trockenes reines Jodbromsilber ist weniger in's Ultraviolett und weniger in's Gelb empfindlich als nasses (unter Silbernitrat) und wird im Ganzen vom Lichte viel weniger afficirt.

Einfluss des Entwicklers (Hervorrufers) auf die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze.

Das Studium des Verhalten der Silberverbindungen am Lichte zeigt, dass die directe Lichtwirkung nicht immer analog der latenten Lichtwirkung ist. [1])

Die directe Lichtwirkung ist bei Chlorsilber am stärksten; dieses schwärzt sich, namentlich in Berührung mit organischen Substanzen und Silbernitrat im Lichte in kürzester Zeit, unvergleichlich rascher als Jodsilber oder Bromsilber. Deshalb wird es dann angewendet, wenn man durch directe Lichtwirkung photographische Bilder erhalten will, ohne einen Entwickler zu Hilfe zu nehmen (z. B. beim Copiren der Negative auf Chlorsilberpapier). Dagegen sind Jodsilber und Bromsilber viel fähiger, in kurzer Zeit ein latentes Lichtbild zu geben, welches durch reducirende Agentien hervorgerufen werden kann. Die latente Lichtwirkung kommt weitaus schneller zur Geltung, als die directe Lichtwirkung, und wenn man in möglichst kurzer Zeit Lichtbilder erhalten will, so wird man Verbindungen anwenden, welche schnell ein latentes, der Entwicklung fähiges Bild geben. Desshalb dominirt in der modernen Photographie (wenigstens bei der Erzeugung der Negative) das Jod- und Bromsilber gegenüber dem Chlorsilber.

---

[1]) Unter directer Lichtwirkung verstehe ich die unmittelbar nachweisbare Veränderung eines Körpers durch Licht, z. B. das Schwärzen des Chlorsilber am Lichte, das Ausbleichen der Farbstoffe, die Oxydation der Eisensalze etc. Entsteht aber auf einer lichtempfindlichen Schicht ein unsichtbarer Lichteindruck, welcher anscheinend die Substanz ganz unverändert lässt, aber die Zersetzung durch andere Agentien vermittelt, so bezeichne ich dies als „latente Lichtwirkung", wie z. B. ein „latentes", unsichtbares photographisches Silberbild erst durch Quecksilberdämpfe oder reducirende Eisensalze etc. hervorgerufen wird.

Schon die alten Versuche Herschel's und Hunt's zeigen, dass die relative Lichtempfindlichkeit der Silberverbindungen mit der Art der Entwicklung variirt.

Silbersalze können ihre Lichtempfindlichkeit auf dreierlei Weise zeigen. Sie können sichtlich geschwärzt werden (directe Lichtwirkung) oder ein latentes Bild erzeugen, das entweder durch saure Entwicklung mit Zusatz von Silbernitrat, oder durch alkalische Entwicklung mit Pyrogallussäure sichtbar gemacht wird.[1]) Die beiden genannten Entwicklungsarten sind durchaus von einander verschieden, denn bei der ersten wird das Bild fast allein durch das anwesende freie Silbernitrat gebildet, welches fein zertheiltes reducirtes Silber ausscheidet und an die belichteten Stellen lagert; bei der zweiten Art wird kein Silbernitrat dazu gebracht, sondern ausschliesslich das belichtete Bromsilber reducirt. Im ersten Falle werden also die vom Licht getroffenen Theile besonders geneigt sein, den im Entstehen begriffenen Niederschlag (z. B. Silber durch Eisenvitriol niedergeschlagen) anzuziehen, im anderen Falle werden sie leichter durch gewisse reducirende Agentien angegriffen.

Im Vorhergehenden kam der Unterschied zwischen nassen Silbersalzschichten — welche mit saurer Eisenvitriollösung und mit auf der Platte befindlichem Silbernitrat behandelt wurden — und trockenen Schichten — welche entweder mit Eisen und Silber oder mit alkalischer Pyrogallussäure hervorgerufen wurden — zur Sprache. Diese beiden Versuchsreihen fallen nicht mit den folgenden zusammen, denn, um den Einfluss des Entwicklers kennen zu lernen, müssen ganz gleichartige, trockene, reine Schichten von Silberhaloidsalzen auf verschiedene Art entwickelt werden, während in dem oben beschriebenen Falle das Silberhaloidsalz bald für sich allein, bald unter Silbernitrat belichtet wurde.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die alkalische Pyrogallussäure-Entwicklung von allen bekannten Agentien die schwächsten Lichteindrücke kräftig zum Vorschein bringt. Dies gilt sowohl für sehr schwaches violettes Licht, als für das rothe Licht; auch die kurze Belichtung von schwachem weissen Lichte wird auf diese Weise sichtbar gemacht. Andererseits gibt aber die alkalische Pyrogallussäure auch den sogenannten inactivischen, d. i. rothen Theil des Spectrums besser als die saure Entwicklung. Mit Bezug auf das Gesagte führe ich die Versuche H. W. Vogel's an, obschon sie nur für weisses Licht gemacht

[1]) In neuerer Zeit kommt (ausser anderen hervorrufenden Substanzen, welche Carey Lea besonders untersucht hat, Photogr. Revue, Wien 1877, Photogr Arch. Bd. 18, pg. 133) noch besonders der Entwickler mit oxalsaurem Eisenoxydul dazu, welcher auf trockene Platten sehr energisch, aber nicht so kräftig wie alkalische Pyrogallussäure entwickelt.

sind und daher mehr für blaues und violettes, als für rothes und gelbes Licht Geltung haben.

H. W. Vogel (Berliner Berichte Bd. 6, pg. 88, Photogr. Corresp. Bd. 9, pg. 190) stellte sich Emulsionen von Jod-, Brom- und Chlorsilber dar durch Zusatz eines Jodides, Bromides etc. zu einem Silbernitrat-Collodion; es wurde nur so viel Jodid etc. zugesetzt, dass noch Silbernitrat überschüssig blieb, dieses aber mit Wasser aus den collodionirten Platten gewaschen; diese Emulsion diente zur Darstellung der Trockenplatten. Die nassen Platten wurden nach dem gewöhnlichen Collodionverfahren hergestellt und enthielten viel Silbernitrat.

Die Skala der Empfindlichkeit (wobei immer das empfindlichste Salz zuerst genannt wird) ist:

Beim nassen Process mit saurer Eisenentwicklung für starke Lichter:

Jodsilber, Jodbromsilber, Bromsilber.

Für schwache Lichter (z. B. Schatten, wo das Licht nicht rein Weiss ist, sondern durch Mangel an Violett und Indigo farbig):

Jodbromsilber, Jodsilber, Bromsilber.

Desshalb wendet man in der Praxis, wo man Details in den Schatten verlangt, Jod- und Bromsilber gemischt an, und zwar 5 Atom Jod auf 1 Atom Brom (Vogel, Photogr. Mitth. Bd. 9, pg. 239).

Bei der alkalischen Entwicklung (Pyrogallussäure 1:200 und Aetzkali) gleichviel ob trocken oder nass:

Bromsilber, Jodbromsilber, Jodsilber.

Bei neutraler reiner Pyrogallusentwicklung (welche sehr langsam wirkt):

Jodbromsilber, Bromsilber, Jodsilber.

Schwach essigsaure Pyrogallussäure entwickelt kein Bild, wohl aber nach Zusatz von Silbernitrat. Die Empfindlichkeitsskala ist:

Jodbromsilber, Jodsilber, Bromsilber

und zwar sind bromreichere Jodbromplatten (1 Atom Brom auf 1 Atom Jod) mit saurer Entwicklung empfindlicher als jodreiche (1 Atom Brom auf 5 Atom Jod). Saure Pyrogallusentwicklung scheint bei Trockenplatten mehr Details zu geben als saure Eisenentwicklung, wie ich selbst mehrfach beobachtet habe.

Diese Thatsachen sind umso interessanter, als ein jodreiches Jodbromcollodion sich im gewöhnlichen nassen Negativ-Verfahren am meisten bewährt. Desshalb haben Tóth und ich im Jahre 1876 (Photogr. Corresp., Bd. 13, pg. 97) ein sehr jodreiches Collodion für Portraits und Reproductionen von Zeichnungen empfohlen, welches Collodion sehr empfindlich ist. Vogel und Kleffel und andere deutsche Autoren setzen dem Negativcollodion auf 1 Theil Bromsalz 3 bis 4 Theile Jodsalz zu. Freilich wenden andere Photographen, namentlich Engländer

auch bromreichere Portraitcollodien an, worauf ich schon früher hingewiesen habe. (Photogr. Corresp. Bd. 15, pg. 204.) Z. B. setzt William Heighway dem Collodion auf 0·5 Gramm Jodid 0.3 Gramm Bromid zu. An trüben nebeligen Tagen, an welchen das zu uns kommende Sonnenlicht wenig violette Lichtstrahlen enthält, dürften höchst wahrscheinlich bromreiche Collodien bessere Dienste als jodreiche leisten. — Jodbromcollodion zur Landschaftsphotographie muss erfahrungsgemäss viel mehr Brom enthalten als Portraitcollodion, mindestens soll 1 Theil Bromid auf 1 Theil Jodid kommen; dies gilt für das sogenannte nasse Verfahren.

Im trockenen Verfahren ist die Anwesenheit von Jodsilber neben Bromsilber fast ganz wirkungslos, namentlich bei der gegenwärtig fast allgemein gebräuchlichen alkalischen Entwicklung. Dagegen ist ein mässiger Gehalt des Bromsilbers an Chlorsilber in der Trockenplattenphotographie (mit alkalischer Entwicklung) förderlich. Die Bilder sind kräftig und schleierlos. Immer aber muss das Bromsilber den Hauptbestandtheil der Trockenplatten ausmachen.

Die Empfindlichkeit der Silberhaloidsalze gegen Licht ist also nicht nur durch die Präparation der Salze, sondern auch durch die Art der Entwicklung beeinflusst. Die alkalische Entwicklung mit Pyrogallussäure ist der sauren bedeutend überlegen; aber um ebenso viel übertreffen die neueren concentrirten und stark alkalischen Pyrogallussäure-Entwickler (durch Warnecke eingeführt) die früher gebräuchlichen schwächeren. Werden sehr starke alkalische Entwickler verwendet, so bewirkt schon die geringste Lichtwirkung die Reduction des Silberbromides; auch der Eindruck des gelben und gelbgrünen Lichtes, welcher für gewöhnlich sehr gering ist, wird in der Folge sehr deutlich. Am wenigsten wirkt noch das rothe Licht ein; desshalb muss die Präparation von sehr empfindlichen Bromsilbertrockenplatten (namentlich von den unten beschriebenen Gelatinetrockenplatten) in einem, nur durch Rubinglas erleuchtetem Zimmer vorgenommen werden, sonst gehen die Platten zu Grunde; auch ein Gemenge von Corallin- und Anilinroth (in Lack gelöst und auf Glas aufgetragen) fanden Tóth und ich sehr wirksam, die actinischen Strahlen zurückzuhalten und nur Roth durchzulassen. Leider bleichen die Anilinfarben aus und lassen dann auch blaues Licht durch.

Die Wirkung des Lichtes auf Silbersalze ist complicirt und erscheint noch verwickelter, wenn man denselben fremdartige Substanzen beimengt. Durch Zusatz von gewissen Substanzen wird die Lichtwirkung auf Silberhaloïde verlangsamt, durch andere hingegen beschleunigt. Letztere nennt man Sensibilisatoren. Die Wirkung dieser Sensibilisatoren in ihrer zweifachen Wurzel hat mit aller Schärfe und all

Consequenzen besonders H. W. Vogel aufgefasst und studirt. Dieser Gegenstand ist nicht nur für die theoretische Photochemie von höchster Bedeutung, sondern ebenso belangreich für die angewandte Photographie und die moderne Farbenphotographie.

Sensibilisatoren. Der Zusatz eines Farbstoffes zu einer trockenen Bromsilbercollodionplatte steigert die Empfindlichkeit des Bromsilbers für jene Spectralfarben, welche der Farbstoff absorbirt. Auf diese Weise wird das Bromsilber für Farben stark empfindlich gemacht, für welche es sonst keine oder nur eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit besitzt. Solche Körper nennt man optische Sensibilisatoren. Manche Verbindungen aber zeigen die Eigenschaft, dass sie durch chemische Wirkung die Zersetzung durch das Licht beschleunigen; hieher gehören die Körper, welche Jod und Brom chemisch binden, also den Zerfall des Silbersubjodid etc. in Silber und Jod begünstigen. Solche Verbindungen nennt man chemische Sensibilisatoren. Nach Poitevin und Vogel sind solche Körper, welche kräftig Jod und Brom absorbiren, gute chemische Sensibilisatoren; dieser Meinung schliesst sich auch Abney an. Carey Lea aber behauptet, bei diesen Substanzen komme es weniger auf die Verwandschaft zum Jod als zum Sauerstoff an; die chemischen Sensibilisatoren müssen Reductionsmittel sein (Poggend. Beibl. 1877, Bd. 1, pg. 563). Der Ansicht Carey Lea's trat H. W. Vogel energisch entgegen. Es ist wohl denkbar, dass ein Körper optischer und chemischer Sensibilisator ist. Die Eintheilung in optische und chemische Sensibilisatoren ist wohl öfters angefochen worden, jedoch sind die Gegengründe nicht gewichtig genug, diese fruchtbare Classificirung, wenn sie auch nicht ganz consequent duchführbar ist, aufzugeben.

Viele Körper schwächen oder vernichten die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze. So schwächen die meisten Säuren die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze sehr. Am stärksten Salpetersäure, welches schon bei mässiger Concentration ($d = 1 \cdot 2$) die Entwicklungsfähigkeit des damit befeuchteten belichteten Brom- und Jodsilbers aufhebt. Bei grösserer Verdünnung vernichtet sie nicht mehr die Lichtempfindlichkeit, sondern schwächt sie nur; ebenso wirkt Salzsäure. Auch Schwefelsäure und in geringerem Masse Essigsäure verringern die Lichtemfindlichkeit. Verdünnte Säuren oder Säuredämpfe zerstören nach und nach das latente Bild der gewaschenen Collodion-Jodsilberschicht. Namentlich salpetrige Säure. Chlorsilber schwärzt sich im Lichte selbst unter concentrirter Salpetersäure, dagegen schwärzt es sich nicht, wenn es nur eine Spur Quecksilberchlorid enthält. Jodwasserstoff verhindert die Schwärzung des Jodsilbers am Licht (Rodwell, Photogr. Mitth. 1877, pg. 276).

Jodsilber, welches überschüssiges Jodkalium enthält, zeigt sich nahezu gänzlich unempfindlich gegen Licht. Selbst dann, wenn das über-

schüssige Jodkalium mit Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde, macht sich noch diese Unempfindlichkeit geltend, obschon bei sehr langer Belichtung ein durch Eisen- und Silbernitrat entwickelbares Bild entsteht. (Carey Lea, Vogel, Photogr. Corresp. Bd. 8, pg. 181.) Diese antiphotographische Wirkung des Jodkaliums kommt auch zum Vorschein, wenn ein photographisches latentes Bild damit übergossen wird. Es verschwindet der Lichteindruck. Uebrigens wirkt Jodkalium nicht auf alle Arten von latenten Bildern gleich ein. Das unter Silbernitrat belichtete Jodsilber verliert durch Jodkalium sein Bild; das unter Silbernitrat belichtete Jodbromsilberbild erleidet nur eine Schwächung; das bei Gegenwart von organischen Substanzen entstandene Jodsilberbild wird durch Jodkalium nicht zerstört. (Vogel, Photogr. Corresp. Bd 8, pg. 243.) Durch Behandeln belichteter Bromsilber-Emulsionsplatten mit einer salpetersäurehältigen Lösung von Bromkalium kann jeder Lichteindruck verwischt und die Platte zu neuen Aufnahmen verwendet werden. (Shermann, Photogr. Mitth. Bd. 14, pg. 182.) Das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte, dann gewaschene Jodsilber ist merklich empfindlicher (nach Schultz-Sellack 10 bis 20 mal) als das aus überschüssigem Jodkalium gefällte, obschon man beide für rein ansehen muss.

Auf Chlorsilberpapier wirkt Jodkalium eigenthümlich ein; es zerstört sogar den directen Lichteindruck. Wird ein im Lichte gebräuntes Chlorsilberpapier mit der Lösung eines Jodides getränkt und dem Sonnenschein ausgesetzt, so wird es zuerst gebleicht, dann gelb; dann wird es vom Lichte wieder gedunkelt. (Beim Dunkeln soll sich Wasserstoff ausscheiden!) Das Ausbleichen erfolgt im violetten Lichte schneller, als im rothen und grünen. (Hunt, Dingler. Polyt. Jour. 1840, Bd. 78, pg. 359 u. ff.) — Also kann Jodkalium sowohl das latente, wie das directe Lichtbild zerstören.

Ueberschüssiges Bromkalium wirkt ebenfalls verzögernd ein, sowohl auf Bromsilber als auf Jodsilber, auch wenn das Bromkalium wieder ausgewaschen wurde. Derartiges Brom- oder Jodsilber ist unempfindlicher als mit überschüssigem Silbernitrat gefälltes und gewaschenes (nach Vogel 4 mal), wenn auch der Contrast weniger in die Augen springt als beim Jodkalium. Beim Emulsionsverfahren, wobei das Bromsilber mitunter aus überschüssigem Bromid, mitunter aus überschüssigem Silbernitrat gefällt wird, ist die Kenntniss dieser Thatsache von Belang. Thatsächlich sind die letztgenannten Emulsionen immer empfindlicher als die ersten, wenn auch bei der Anwendung eines organischen Sensibilisators (Tannin, Harz, Gummi etc.) die Empfindlichkeit der beiden Emulsionen nach meinen Erfahrungen nicht um das doppelte differirt.

Dagegen wirkt überschüssiges Chlorid bei weitem nicht so antiphotographisch wie Jod- und Bromkalium. Bromsilberemulsionen, aus

denen die Reste von freiem Silbernitrat durch überschüssige Chloride entfernt und dann gewaschen wurden, sind nur um ein Geringes unempfindlicher (bei alkalischer Entwicklung) als die freies Silbernitrat enthaltenden und dann gewaschenen Emulsionen.

Interessant ist es, dass man aus dem Farbenton des alkalisch entwickelten Negativs bemerken kann, ob die Bromsilberemulsion mit überschüssigem Silbernitrat oder mit überschüssigem Bromid erhalten wurde. Im ersteren Falle zeigt das Negativ einen grünlichen Stich, im letzteren eine röthliche oder bräunliche Farbe. (Worthley, Photogr. Mitth. Bd. 8, pg. 90.) Der Zusatz von Bromkalium zum Bromsilber schwächt den Einfluss des farbigen Lichtes, ebenso wie den des weissen. Das ganze Spectrum, namentlich aber das gelbe Ende erscheint merklich schwächer. Trockenes Bromsilber mit einem geringen Ueberschuss eines löslichen Chlorides büsst sowohl von der Empfindlichkeit gegen weisses, als gegen farbiges weitaus weniger ein, als im vorigen Falle.

Hieraus ziehe ich den Schluss, dass man Emulsionen entweder mit überschüssigem Silbernitrat erzeugen kann (dann sind sie am empfindlichsten, zersetzen sich aber leichter beim Aufbewahren und geben beim Entwickeln leichter Schleier als die folgenden) oder, wenn man haltbare und dadei empfindliche Emulsionen erzeugen will, überschüssiges lösliches Chlorid anwenden soll; ein überschüssiges lösliches Bromid vermindert die Empfindlichkeit in höherem Grade. Der Rath mancher Photographen, den Emulsionen etwas Salpetersäure oder Königswasser zuzusetzen (zur Verhinderung von Schleierbildung), ist mit Vorsicht aufzunehmen, weil derartige Emulsionen leichter beim langen Aufbewahren vor der Entwicklung den Eindruck des latenten Bildes verlieren dürften. Dies gilt namentlich für Emulsionen ohne Präservativ.

Unter den Sensibilisatoren wirkt besonders kräftig das Silbernitrat. Eine concentrirte Silbernitratlösung (etwa 1 : 10) steigert die Lichtempfindlichkeit des Chlor-, Brom- und namentlich des Jodsilbers. Die latente Lichtwirkung auf Jodsilber wird durch freies Silbernitrat enorm gesteigert; viel weniger bei Bromsilber. Silbernitrat steigert auch bei Chlorsilber die directe Lichtwirkung bedeutend. Beim gewöhnlichen nassen Negativprocess macht man davon Gebrauch, indem man Jod-Bromsilber unter Silbernitrat belichtet; Abspülen des Silbernitrates macht die Platte ausserordentlich unempfindlich, obschon noch ganz kleine Mengen von Silbernitrat die Lichtwirkung wesentlich beschleunigen. Vogel erklärt diese Wirkung aus der grossen Verwandtschaft vom Silbernitrat zum Brom und Jod, welche die Zerspaltung im Licht sehr befördert. Das Silbernitrat ist ein stärkerer Sensibilisator als alle organischen Sensibilisatoren; die moderne alkalische Entwicklung gestattet aber auch mit Trockenplatten ohne überschüssigem Silbernitrat augenblickliche Auf-

nahmen. Uebrigens übt auch das Silbernitrat trotz seiner Farblosigkeit einen Einfluss auf die Farbenempfindlichkeit aus, wie ich oben erwähnt habe; es erhöht nämlich die Empfindlichkeit für die stark brechbaren Strahlen (Blau, Violett).

Als Sensibilisatoren wirken folgende Verbindungen:

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Brechweinstein, Zinnsalz, schwefligsaures Natron, salpetrigsaures Natron und Soda, Aetzkali, arsenigsaures Natron, Tannin, Pyrogallussäure, gelbes Blutlaugensalz, welche nicht nur in Berührung mit Jodsilber dessen directe raschere Schwärzung im Lichte veranlassen, sondern auch die Entwicklungsfähigkeit vermehren. Damit überzogene trockene Jodsilbercollodionplatten geben beim Entwickeln (mit Eisenvitriol, Citronensäure und Silbernitrat) intensivere, kräftigere Negative. Wie Vogel (Poggend. Bd. 195, pg. 518; Photogr. Corresp. Bd. 3, pg. 63. — Photogr. Corresp. Bd. 8, pg. 182) gezeigt hat, absorbiren alle diese Körper energisch Jod.

Als einen ganz besonders wirksamen Sensibilisator führe ich den Leim an, welcher anstatt Collodion von Poitevin (Martin, Handb. d. Photogr. 1857, pg. 245) zur Erzeugung von Jodsilberschichten angewendet wurde und welcher in Verbindung mit Collodion schon im Jahre 1856 von Norris als Ueberzug von gewaschenen Jodsilbercollodionplatten (The Journal of the photograph. Soc. of London 1856, pg. 257; Kreutzer Jahrber. Photogr. 1856 und 1857) und 1857 von Beckingham (Jour. Lond. Soc. pg. 163; Kreutzer, Jahrber. 1857, pg. 182) mit einem Zusatz von etwas Glycerin in derselben Art als Präservativ verwendet wurde.[1]) Diese Thatsache ist interessant, weil jetzt wieder viel von Gelatine-Emulsionen (Bromsilber in Gelatine vertheilt) und Collodionemulsionen mit Gelatine sensibilisirt die Rede ist. Wilde schlug vor, Collodionbromsilber-Emulsionen durch wässerige Gelatine zu fällen; Obernetter (Photogr. Mittheilungen Bd. 15, pg. 266) Bromsilbergelatine mit alkoholhaltiger wässeriger Gelatinelösung (ganz die alte Methode Norris') zu überziehen. Durch die Verwendung von Bromsilber übertreffen die neuen Collodion-Gelatineplatten die alten Jodsilberplatten bedeutend an Empfindlichkeit. Die Bromsilber-Gelatine-Emulsionen mit alkalischer Entwicklung sind so lichtempfindlich, dass die damit erzeugten trockenen Platten die Aufnahme von Portraits gestatten [2]) und eine kürzere Belichtung als die gewöhnlichen nassen Platten verlangen. Zufolge ihrer

[1]) Bemerkenswerth ist die vom Jahre 1840 datirte Angabe Hunt's (Dingler, Bd. 78, pg. 360), dass Leim dem Ausbleichen des im Lichte geschwärzten Chlorsilbers durch Jodide entgegen wirkt. Gummi arab. und Traganth machen das Bild bedeutend weniger dauerhaft.

[2]) In England und in neuester Zeit in Deutschland und Oesterreich werden sehr empfindliche Gelatinetrockenplatten im Atelier zur Herstellung von Portraits verwendet. Früher war dies unmöglich, da kein bekanntes Trockenverfahren an Em-

Sensibilität auch für rothes Licht ermöglichen sie leicht die Spectralphotographie des äussersten Roth. Sogar die Photographie des Spectrums Geissler'scher Röhren, welche wegen seiner Lichtschwäche weder mit den nassen Platten noch sonst irgend welchen Trockenplatten gelang (vergl. Monkhovens nicht gelungenen Versuch, Poggend. Beibl. Bd. 1, pg. 286; aber auch die Photographie der Funkenspectra von Cazin, Poggend. Beibl. Bd. 1, pg. 287), wurde von Vogel in der neuesten Zeit durchgeführt (Photogr. Mittheilungen Bd. 15, pg. 279) und im Sauerstoffspectrum nach 2stündiger Exposition eine ganze Reihe neuer Linien im Blau, Violett und Ultraviolett gefunden. Im Wasserstoffspectrum wurden ebenfalls viele unbekannte Linien in derselben Gegend entdeckt und ausserdem sehr deutlich die Linie C im Roth. Die Gelatine-Emulsion ist auffallend lichtempfindlich für Roth, was bei der Präparation derselben wohl zu berücksichtigen ist. Auch in der Praxis kommt die höhere Gelb- und Grünempfindlichkeit zur Geltung. Licht und Schatten der Photographie entspricht besser der Lichtvertheilung am Objecte.

Tannin wird häufig als Präservativ von Bromsilber- oder Jodbromsilber-Trockenplatten auf Collodion benützt. Das Tannintrockenverfahren (von Russell entdeckt) hat allgemeine Anerkennung gefunden und wird (mit einigen Modificationen) noch heute angewendet. Auch als Präservativ zu Emulsionen wurde Tannin benützt. Es vermehrt die Empfindlichkeit der Bromjodsilber-Trockenplatten für Violett, keineswegs aber für Blau und Grün.

Morphin verhält sich gegen Bromsilber indifferent, dagegen wird bei Jodbromsilbertrockenplatten nicht bloss die Intensität der Wirkung von Blau und Violett, sondern auch die Empfindlichkeit für Grün gesteigert. (Vogel, Poggend. Annal. Bd. 153, pg. 228; Photogr. Corresp. Bd. 11, pg. 202.)

Pyrogallussäure verhält sich analog. (s. u.)

Salicin steigert die Empfindlichkeit des trockenen Bromsilbers für das gelbe und rothe Licht. (Carey Lea, Fortschr. d. Phys 1874, pg. 597.) Es wurde als Präservativ bei Trockenplatten verwendet.

Ein geringer Harzzusatz zum Collodion sensibilisirt das trockene, durch Waschen von überschüssigem Silbernitrat befreite Jod- und Bromsilber gegen Licht. Desshalb wurden Harze schon vor 20 Jahren beim Trockenverfahren angewendet. Neuerdings machte Abney darauf aufmerksam, dass der Harzzusatz die Empfindlichkeit des trockenen Bromsilber auf Collodion für rothes Licht steigert. (Poggend. Bd. 169, pg. 297.) H. C. Vogel und Lohse (Poggend. Bd. 169, pg. 297) erhielten mit

pfindlichkeit das alte nasse Verfahren erreichte, während gegenwärtig die Gelatine-Emulsion sich als noch empfindlicher als nasse Collodionplatten erweist.

derartigen Schichten das ganze Spectrum bis zum äussersten sichtbaren Roth (ja nach H. W. Vogel sogar bis in's Ultraroth) und empfahlen desshalb Harztrockenplatten zur Photographie des gelben und rothen Theiles des Spectrums. Abney findet die Empfindlichkeit solcher harzhältiger Platten für Blau zehnmal grösser als für Roth und Gelb (Photogr. News. 1876; Poggend. Bd. 160, pg. 292). Wie H. W. Vogel zeigte, ist aber die durch Harz bedingte Vermehrung der Rothempfindlichkeit nur gering (Photogr. Mitth. Bd. 14, pg. 18) Abney selbst ist in neuerer Zeit von seinen Harzplatten abgekommen und empfiehlt eine andere Art der Präparation des rothempfindlichen Bromsilbers. (s. u.)

Daraus ergibt sich, dass alle Strahlen eine chemische Wirkung auf Silbersalze (Reduction) ausüben können und vom rothen bis zum violetten Ende des Spectrums alle Strahlen reducirend wirken können. Die Grösse der Wirkung der einzelnen Strahlen hängt nicht nur von der Natur des Silbersalzes, sondern auch von der Anwesenheit des Sensibilisators ab, welcher namentlich auf die Entstehung des latenten — erst durch reducirende Agentien hervorgerufenen — Bildes (bei den Sensibilisatoren ist immer die latente Lichtwirkung besprochen) zu Einfluss gelangt.

Von grossem Einflusse ist das optische Verhalten der belichteten Substanzen gegen das farbige Licht. Nur jene Lichtstrahlen, welche von der lichtempfindlichen Substanz zurückgehalten oder absorbirt werden, können auf dieselbe chemisch einwirken. Dieses Gesetz ist bei der Erklärung der chemischen Wirkung des farbigen Lichtes von Belang.

Draper hat im Jahre 1841 zuerst gezeigt (vergl. Philos. Magaz. Bd. 19, pg. 195; Bd. 51, pg. 161; Dingler, Bd. 146, pg. 29; Kreutzer, Jahrber. Photogr. 1857, pg. 445 und seine neuere Arbeit Philos. Magaz [4] Bd. 44, pg 422; Chem. Centralbl. 1873, pg. 241), dass alle Lichtstrahlen, welche auf eine Substanz chemisch wirken, von dieser absorbirt werden. Später stellte sich Schultz-Sellack durchsichtige geschmolzene Jod-, Brom- und Chlorsilberplatten dar und bestätigte, dass die Haloidverbindungen des Silbers durch alle jene Strahlen chemisch verändert werden, welche sie in merklicher Stärke absorbiren. Man kann diesen Fabenunterschied, welcher die verschiedene Lichtempfindlichkeit indicirt, schon an den Niederschlägen erkennen; reines Jodsilber und reines Bromsilber sind schwach gelblich, die Fällung mit gemischten Jodbrommetallen und Jodchlormetallen ist intensiv gelb.

Die eingehendsten Studien über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die chemisch-wirksamen Strahlen verdanken wir H. W. Vogel.[1])

[1]) Berliner Berichte Bd. 6, pg. 1302. — Poggendorff, Annalen Bd. 150, pg. 453; Berliner Ber. Bd. 7, pg. 545 und 976. — Berliner Berichte Bd. 8, pg. 95 und pg. 1635. — — Poggendorff, Bd. 153, pg. 218; Chem. Centralbl. 1875, pg. 1.

Bei fast allen Sensibilisatoren ist die optische Absorption im Spiele. Silberlösung sensibilisirt desshalb so kräftig, weil nasse Jod- und Bromsilberschichten kräftiger die blauen Strahlen absorbiren als trockene.

Pyrogallussäure ist dagegen im trockenen Zustande ein besserer Sensibilisator als in Lösung, weil sie in letzterer Form die chemischen Strahlen durchlässt; es muss also hier zur chemischen Wirkung auch die optische kommen, um eine günstige Wirkung zu erzielen. (Photogr. Mitth. Bd. 9, pg. 133; Poggend. Bd. 153, pg. 228)

Sind aus dem Spectrum alle jene Lichtstrahlen entfernt, welche von einem Körper absorbirt werden, so vermögen die übrigen Lichtstrahlen diesen Körper nicht mehr zu zersetzen. So z. B. wirkt das durch citronensaures Eisenoxyd-Ammoniak gegangene Licht nicht mehr auf dasselbe Salz ein; ein Lichtstrahl, welcher durch ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff gegangen ist, übt zum zweiten Mal keine zersetzende Wirkung darauf aus (Draper); das durch eine Lösung von Kaliumbichromat gegangene Licht zersetzt Gemenge von Chromaten und organischen Substanzen nicht mehr, das durch eine chrysoïdinrothe Gelatinfolie fallende Licht bleicht das Roth des Chrysoïdins nicht mehr.

Auf viele Substanzen, namentlich Silberverbindungen, wirken so ziemlich alle Theile des Spectrums ein, am kräftigsten aber jene Strahlen, welche am stärksten absorbirt werden. Die zersetzende Wirkung des Sonnenspectrums auf Verbindungen, z. B. Bromsilber, kann aber dadurch merklich gesteigert werden, dass man denselben Farbstoffe zusetzt; die Empfindlichkeit des Bromsilbers wird dann für jene Strahlen gesteigert, welche von dem beigemengten Farbstoffe absorbirt werden (der Farbstoff braucht dabei gar keine chemische Zersetzung zu erleiden). Dadurch ist man im Stande, die Empfindlichkeit der Silbersalze für rothe, gelbe und grüne Strahlen sehr bedeutend zu erhöhen.

Um die Empfindlichkeit des Bromsilbers für gewisse Farben zu erhöhen, setzt man ihm einen Farbstoff zu, der jenen Theil des Spectrums absorbirt, für welchen man die Schicht empfindlich machen will. Die Farbstoffe setzt man entweder der gelösten Bromsilber-Collodion-Emulsion zu, oder übergiesst damit die mit ungefärbter Emulsion präparirte Glasplatte. Merkwürdig ist es, dass das Maximum der hervorgebrachten photographischen Wirkung nicht genau mit dem Absorptionsstreifen zusammenfällt, sondern mehr nach Roth hin liegt. Diese Erscheinung hat nichts Auffälliges, da ja auch die Absorptionsstreifen keine constante Lage haben. Die Verschiebung erklärt sich daraus, dass der Absorptionsstreifen nach Roth hin rückt, wenn das Brechungsvermögen des Mediums zunimmt (Kundt's Gesetz). Bei den vorliegenden Versuchen ist nun der Farbstoff mit dem Bromsilber in Collodion, d. h. einem stark brechbaren Medium, eingeschlossen, daher die Verschiebung der Wirkung (H. W. Vogel.)

Der Farbstoff, der als Sensibilisator von Silbersalzen dienen soll, muss (abgesehen von seiner Löslichkeit) folgenden Bedingungen genügen:

1. Er muss dasjenige Licht optisch absorbiren, für welches er das Collodion empfindlich machen soll.

2. Er muss freies Brom oder Jod chemisch binden. Im entgegengesetzten Fall muss noch ein chemischer Sensibilisator zugesetzt werden.

3. Er darf salpetersaures Silber nicht zerlegen, weil er sonst die Präparation der Platte stören würde. Bei Bromsilberemulsionen, welche kein freies Silbernitrat enthalten, fällt dieser Umstand weg.

Die optischen Sensibilisatoren verlangen noch die Gegenwart eines chemischen Sensibilisators. Manche Farbstoffe zeigen erst dann eine Sensibilisirung des Bromsilbers für gewisse farbige Strahlen, wenn chemische Sensibilisatoren (z. B. etwas Silbernitrat, Tannin, Morphin etc.) vorhanden sind, wogegen sie bei Bromsilber mit überschüssigem Bromid oder Chlorid unwirksam sind. (S. besonders H. W. Vogel, Photogr. Mitth. Bd. 13, pg. 31.)

Nach Waterhouse sollen nur jene Farben, welche enge Absorptionsstreifen zeigen, die Farbenempfindlichkeit der Silbersalze für die absorbirten Lichtstrahlen steigern. Diese Regel scheint jedoch nach Vogel nicht zuzutreffen, wenigstens existiren Ausnahmen (z. B. Orleans).

Die Farbstoffe steigern die Farbenempfindlichkeit der verschiedenen Silbersalze nicht in gleicher Weise; so macht z. B. das Fuchsin wohl das Bromsilber stark gelb empfindlich, das Chlorsilber aber nur wenig.[1])

Corrallin, Aurin absorbirt in Lösung das gelbe und grüne Licht des Spectrums.[2]) Damit gefärbtes Bromsilber-Collodion zeigt sich im Indigo und Gelb (für welche Farbe sonst das Bromsilber äusserst unempfindlich ist) nahezu gleich empfindlich. Im Hellblau ist die Wir-

---

[1]) Nach Carey Lea's Versuchen (Sill. Amer. Jour. [3] Bd. 7, pg. 200; Jahrber. Chem. 1874, pg. 170) erleiden: oxalsaures Eisenoxydammoniak, Kaliumbichromat, Ferrocyankalium, Urannitrat, Chlorsilber, Jodsilber, Bromsilber im farbigen Lichte sehr unregelmässige Veränderungen, wenn sie mit färbenden Substanzen, wie Aurin, Anilinblau, Anilingrün, Safranauszug, Corallin, Anilinroth, Mauveïn u. a. m. imprägnirt waren. Es muss hervorgehoben werden, dass Lea nicht mit dem Sonnenspectrum, sondern mit farbigen Gläsern experimentirte. — In neuester Zeit berichtete Cros (Compt. rend. Bd. 88, pg. 79) über die Wirkungen verschieden gefärbter Lichtarten auf eine Schicht von Bromsilber, die mit verschiedenen organischen Farbstoffen imprägnirt ist. Becquerel (ibid.) bemerkt hiezu, dass Bromsilbercollodionplatten mit überschüssigem Bromkalium durch alkoholisches Chlorophyll, Carthamin, Curcuma, Johannisbeer-, wässeriger Malvenextract und Hämoglobinextract für die von der betreffenden Substanz absorbirten Lichtstrahlen empfindlicher werde. Ich erhielt diese Arbeiten zu spät, um sie hier noch eingehender berücksichtigen zu können.

[2]) Ueber die Absorptionsspectra verschiedener Farbstoffe s. besonders H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse, Nördlingen 1877.

kung am schwächsten. Bromsilber ist nämlich für sich allein empfindlich für Blau und Grün. Der Farbstoffzusatz steigert die Empfindlichkeit an jenen Stellen, wo das Corallin einen Absorptionsstreifen zeigt. Die verschiedenen Corallinsorten des Handels verhalten sich aber sehr ungleich.

Nach Carey Lea wird die Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Corallin gegen rothe Strahlen bedeutend gesteigert, gegen gelbe mässig, gegen grüne gar nicht. Dieselbe Substanz vermindert die Empfindlichkeit des Jodsilbers im Roth. (Jahrber. Chem. 1875, pg. 147.) H. W. Vogel's Versuche, nach welchem Corallin auf Jodsilber im selben Sinne, wie auf Bromsilber, sensibilisirend wirkt, [1]) widersprechen diese Angaben. Den Chlorsilbertrockenplatten ertheilt das Corallin die höchste Empfindlichkeit im Gelb bei der Linie D bis G und C. Diese sind dann im allgemeinen lichtempfindlicher als reines Chlorsilber. Sie geben das Gelb am kräftigsten wieder, weniger das Roth und Grün; und noch schwächer das Blau. Mischungen von Chlor- und Bromsilbercollodion geben bezüglich der Farbenempfindlichkeit ein Resultat, welches in der Mitte zwischen beiden steht. Solche Platten sind am empfindlichsten für Gelb (bei der Linie D), das zweite Maximum der Lichtwirkung liegt bei G; neben Gelb und Violett bringen die dazwischen liegenden Farben des Spectrums eine schwächere Wirkung hervor.

Corallinhältiges Jod-Bromsilber empfängt als Trockenplatte die stärkste Wirkung bei G, fällt dann plötzlich, um gegen F wieder zuzunehmen. Es zeigt eine grössere Farbenempfindlichkeit für Dunkelblau als für Hellblau. Nass unter Silbernitrat exponirt ist das Maximum der Wirkung bei F und dann bei G; die stärkste Wirkung übt Blaugrün, Violett hat eine geringere Wirkung. (H. W. Vogel. — Becquerel.)

Ducos de Hauron fand ebenfalls, dass Aurin (Orange-Corallin) die Empfindlichkeit des aus überschüssigem Silbernitrat gefällten Bromsilbers für Grün erhöht und wollte davon, für die Herstellung seiner zur indirecten Farbenphotographie dienenden Negative, Gebrauch machen.

Alle diese Angaben gelten von der latenten Lichtwirkung, welche erst durch reducirende Agentien hervorgerufen wird.

Naphtalinroth steigert die Empfindlichkeit des etwas weniges Silbernitrat enthaltenden Bromsilbers für Gelb (bei der Linie D bis zu C), während es auch für Violett empfindlich ist. Ein grosser Farbstoffgehalt — dieser Satz gilt allgemein — steigert nicht die Empfindlichkeit für jenen Theil des Spectrums, der absorbirt wird, sondern vermindert ihn sogar; bei starker Rothfärbung der Bromsilberschicht ist gar keine Gelbempfindlichkeit mehr vorhanden. H. W. Vogel erklärt dies an-

[1]) Carey Lea hatte seine Versuche mit gefärbten Gläsern gemacht, H. W. Vogel aber mit dem reinen Sonnenspectrum; beide Versuchsreihen sind somit nicht direct vergleichbar. Die Anwendung des reinen Spectrums ist jener der Gläser vorzuziehen.

scheinende Paradoxon auf folgende Weise: Eine starke Farbschicht verschluckt das Licht bevor es zum Bromsilber dringen kann und der Lichtstrahl kann daher das dem Bromsilber benachbarte Farbstoffmolekül nicht genügend in Schwingungen versetzen. Anders ist es bei der Verdünnung des Farbstoffes; hier behalten die Lichtstrahlen nach Durchdringung der oberen Schicht noch Kraft genug, die unteren Moleküle in energische Schwingung zu versetzen und damit auch das benachbarte Bromsilber. (Bericht chem. Ges. Bd. 7, pg. 976; Chem. Centralbl. 1874, pg. 561). Enthält das Bromsilber überschüssiges Bromkalium, so ist gar keine Sensibilisirung für eine Farbe zu bemerken; erst wenn etwas freies Silbernitrat, Tannin, Morphin oder sonst ein chemischer Sensibilisator zugesetzt ist, wird die Empfindlichkeit für gelbes Licht gesteigert.

Fuchsinroth (Anilinroth) sensibilisirt Bromsilber für jene Farben des Spectrums, welche es absorbirt. Es macht das Bromsilber, welches auch nur eine Spur freies Silbernitrat enthält, gelbempfindlich. Dagegen vermindert es die Blauempfindlichkeit; wahrscheinlich, weil Anilinroth das Bromsilber für blaue Strahlen durchsichtiger und dadurch weniger empfindlich macht.

Wird Bromsilber mit einem Ueberschuss von Bromkalium präparirt, so zeigt sich keine sensibilisirende Wirkung des Farbstoffes. Diese tritt erst hervor, wenn der gefärbten Bromsilber-Collodionschicht ein reducirender oder brombindender Körper zugesetzt wird, z. B. Tannin, Morphin (d. i. ein chemischer Sensibilisator).

Beim Chorsilber veranlasst Fuchsin nur eine schwache Gelbempfindlichkeit, dagegen wird die Empfindlichkeit für das violette Licht sehr auffällig gesteigert; sie ist grösser als beim reinen Chlorsilber. Bei Gegenwart von Silbernitrat wird durch Fuchsin die Empfindlichkeit für Indigo und Blau bedeutend gesteigert (H. W. Vogel, Photogr. Corresp. Bd. 11, pg 202).

Aldehydgrün und Methylrosanilinpikrat steigern die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Gelbroth (bei C und D) und nebstbei für Blau. Aldehydgrün ist sowohl ein chemischer als optischer Sensibilisator, weil es Brom und Jod absorbirt und für jene Strahlen optisch sensibilisirt. Es braucht also nicht wie Fuchsin die Gegenwart eines chemischen Sensibilisators, um dem Bromsilber Farbenempfindlichkeit zu verleihen. — Auf Jodsilber wirkt es ähnlich sensibilisirend, wie auf Bromsilber. (H. W. Vogel. — Becquerel, Photogr. Mitth. 1874, pg. 139.)

Eosin zeigt in seiner Lösung einen Absorptionsstreifen von E bis F. Der Bromsilber-Emulsion zugesetzt, sensibilisirt es dasselbe für grüne Strahlen. Die Empfindlichkeit solcher Schichten ist für Grün

und Gelb viel grösser als für Blau und Violett des Spectrums. Das Maximum der Wirkung liegt von G bis F, im Blau bis Violett ist nur eine schwache Wirkung sichtbar. Mit Eosin gefärbte nasse (überschüssiges Silbernitrat haltende) Brom-Jodsilberschichten erhalten eine Steigerung der Empfindlichkeit für Grün und Gelb, obschon sie noch mehr für das violette Ende des Spectrums empfindlich sind. Etwas Säure hebt die sensibilisirende Wirkung auf. (H. W. Vogel, Photogr. Mitth. Bd. 14, pg. 19. — Waterhouse, Poggend., Bd. 159, pg. 616; Phot. Mitth. Bd. 14, pg. 16.)

Chlorophyll sensibilisirt Jodsilber und Bromsilber sehr kräftig im Roth in der Gegend des Absorptionsstreifens. In dem rothen und gelben Theil des Spectrums entstehen mehrere Maxima der Einwirkung, wovon das zwischen B und C liegende stärkste ziemlich genau dem Absorptionsband des Chlorophylls, die weiter zwischen C und E den anderen Absorptionsbändern derselben Substanz, entsprechen. Bei kurzer Exposition sind die Schichten bis zur Linie E im Grün empfindlich, erst bei längerer Exposition zeigt sich die Wirkung im Roth; die Empfindlichkeit im Roth ist 5 bis 10 mal geringer als im Spectralviolett. (Becquerel, Compt. rend. Bd. 79, pg. 185; Jahrber. Chem. 1874, pg. 168; Poggend. Bd. 153, pg. 235.)

Der Farbstoff des Orleans steigert die Empfindlichkeit des Bromsilbers für die schwächer brechbaren Strahlen. (Vogel.) Carmin sensibilisirt Bromsilber besonders für Gelb, wo es Absorptionsstreifen zeigt (bei D und E — Waterhouse).

Methylviolett sensibilisirt Bromsilber stark für Gelb bei der Linie D.

Cyanin ist selbst lichtempfindlich, macht aber auch das Bromsilber für jene Spectralfarben empfindlich, welche es absorbirt; es sensibilisirt dasselbe für Gelb und Orange so, dass die Platte für diese Farben empfindlicher als für Violett ist. Cyanin für sich allein wird vom gelben Licht zersetzt. Ueberzieht man eine Glasplatte mit Rohcollodion, welches mit Cyaninblau gefärbt ist und exponirt dem Spectrum, übergiesst mit Bromsilberemulsion und entwickelt ohne nochmals zu exponiren, so kommt ein Bild an den vom gelben Licht getroffenen Stellen zum Vorschein, dort wo das Cyaninblau den Absorptionsstreifen zeigt. Directer Farbenzusatz zur Emulsion und nachheriges Exponiren gab dasselbe Resultat. Daraus folgert Abney, dass die Reduction des Farbstoffes der Zersetzung des Bromsilbers vorausgehe und dass die gute Wirkung des Farbstoffzusatzes immer nur auf eine chemische Wirkung zurückzuführen sei; ausserdem verbinde sich der Farbstoff mit dem Silbersalze und diese Verbindung werde dann leichter reducirt. (s. o.) Er spricht sich gegen die Vogel'sche Theorie von den optischen und

den chemischen Sensibilisatoren aus. Dieser Ansicht widersprach H. W. Vogel (Photogr. Mittheil. Bd. 15, pg. 91) mit Erfolg. Er gibt zu, dass mitunter eine Verbindung von Farbstoff mit Silbernitrat vorkommt, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist (z. B. bei Anilinroth). Aber auch bei Abwesenheit von freiem Silbernitrat wirkt Anilinroth stark sensibilisirend für Gelb, wenn man einen chemischen Sensibilisator (Tannin, Morphin) zusetzt. Hier kann von einer lichtempfindlichen Verbindung zwischen Farbstoff und Morphin nicht die Rede sein. Nur jene optischen Sensibilisatoren sind auch chemische, welche das Brom chemisch binden (z. B. Aldehydgrün). Die Vermuthung Abney's, gestützt auf das Experiment mit Cyaninblau, dass die Farbstoffe beim Belichten eine chemische Veränderung erleiden und zuerst diese reducirt werden und diese Reduction die Ursache der Farbenempfindlichkeit sei, lässt Vogel nicht gelten, weil sonst die chemischen Sensibilisatoren — deren Anwesenheit neben den Farbstoffen nöthig ist — überflüssig werden. Auch Abney's Angabe, dass der Farbstoff bei Gegenwart von Bromsilber lichtempfindlicher ist, als für sich allein, spricht gegen eine primäre Farbstoffreduction und dessen secundäre Wirkung auf das Bromsilber.

Abney's Beobachtung ist somit ein specieller Fall für Farbstoffe von starker Lichtempfindlichkeit, der wohl bei langen Belichtungen eintreten kann, welcher aber die bei kurzer Belichtung erfolgende latente Lichtwirkung (denn von einer solchen ist bei allen beschriebenen sensibilisirenden Wirkungen der Farbstoffe die Rede gewesen) auf gefärbtes Bromsilber nicht zu erklären vermag.

Viele andere Farbstoffe aber erhöhen die Empfindlichkeit der Silbersalze für Spectralfarben nicht, wenngleich sie selbst gewisse Lichtstrahlen absorbiren. So erhöhen z. B. Pikrinsäure, Anilinblau, Nachtblau, Pencélack, Indigotin und Purpurin die Farbenempfindlichkeit des damit gefärbten Bromsilbers nicht.

Trotzdem es durch den Zusatz von passenden Farbstoffen gelingt, die photographischen Platten für alle Farben des Spectrums von Violett bis zum Roth empfindlich zu machen (es wurde oben erwähnt, dass unter günstigen Umständen die Schichten für die sogenannten chemisch unwirksamen Strahlen empfindlicher als für Violett gemacht werden können), so ist es trotzdem nicht möglich, das Gelb von Naturobjecten mit derselben Leichtigkeit und Kürze der Exposition zu photographiren, wie das Violett. Bei Gemälden, natürlichen Blumen etc. werden die gelben und rothen Farben, auch mit „gelbempfindlichen und rothempfindlichen" Bromsilber, weitaus schlechter zum Ausdruck kommen, als die blauen und violetten. Der Grund liegt darin, dass die relative Helligkeit von Gelb einerseits und Blau andererseits nicht so bedeutend

differirt (Gelb ist wohl bei den meisten Gegenständen optisch heller als Blau), dass die geringere chemische Wirksamkeit des Gelb und Roth die der blauen Farben einholt. Das Spectrumgelb ist dagegen 100 mal heller als das Spectrumblau und wirkt doch nur in sehr günstigen Fällen so stark wie Blau; in der Natur ist die Helligkeitsdifferenz nicht so bedeutend.

Will man bei der Aufnahme von Naturobjecten eine Wirkung von blauen Pigmenten neben gelben erzielen, so muss man das Blau durch gelbe Gläser hinreichend dämpfen.

In enger Beziehung zu diesen Entdeckungen steht die Photographie in natürlichen Farben auf indirectem Weg, welches Verfahren von Cros und Ducos 1869 zu gleicher Zeit und einander unbekannt entdeckt wurde. Während Cros sich begnügte, die Theorie des Verfahrens bekannt zu machen, hat Ducos du Hauron es practisch verwendbar zu machen versucht.

Nach langen Versuchen verfuhr Ducos du Hauron (Photogr. Corresp. Bd. 15, pg. 193; daselbst eine eingehende Beschreibung dieses interessanten Verfahrens nach der englischen Patentbeschreibung) bei der Photographie in Farben auf folgende Weise. Er stellt in der Camera drei Einzelnaufnahmen her, drei Negative desselben Gegenstandes, durch drei verschieden gefärbte Lichtarten, nämlich durch grünes, orangefarbiges und violettes Licht, indem er das Object durch entsprechend gefärbte Gläser photographirt. Von diesen Negativen werden farbige Copien (in Roth, Grün, Blau) genommen, sogenannte Monochrome, und alle drei Copien übereinander gelegt, wo die Mischung dieser Farben naturgetreue farbige Bilder gibt. Das rothe Monochrom wird unter dem durch das grüne Licht gewonnenen Negativ, das blaue Monochrom unter dem durch das orangefarbige Licht, das gelbe Monochrom unter dem durch das violette Licht erhaltenen Negativ erhalten. Warum aber diese drei Lichtarten und wozu diese wechselseitige Folge, dieses chassé croisé von Farben? Lassen wir den Erfinder selbst sprechen:

„Da jedes der drei Monochrome durch ein durchsichtiges Präparat gebildet wird, welches geeignet ist, durch die Einwirkung des Lichtes und nach dem Verhältnisse der Einwirkung des letzteren fixirt zu werden, so wird durch die früher beschriebene Umkehrung der Farben jedes derselben bezüglich der Abstufung von Licht und Schatten oder bezüglich der Vertheilung der speciellen Farben der Objecte das gewünschte Bild geben. In erster Linie wird bezüglich der Abstufung von Schatten und Licht, ohne Rücksicht auf die besondere Farbe der darzustellenden Objecte, jedes der drei Monochrome sehr exact erscheinen, da jedes in der That durch ein Negativ entsteht, welches die schwarzen

Stellen des Originals in Weiss und die weissen Stellen desselben in Schwarz wiedergibt; demnach werden die schwarzen Stellen des Originals durch das rothe, blaue oder gelbe Präparat, aus welchem jedes der Monochrome besteht, umso intensiver roth, blau oder gelb erscheinen, je schwärzer die dunklen Stellen des Originals sind; dagegen wird jedes Monochrom die weissen Stellen des Modells durch den Mangel an Farbsubstanz wiedergeben, da letztere unter den schwarzen Stellen des Negativs eliminirt wird und zwar umso vollständiger, je reiner die weissen Stellen des Modells erscheinen."

„In zweiter Reihe wird bezüglich der Vertheilung der speciellen Farbe auf dem darzustellenden Gegenstande jedes der drei Monochrome nicht weniger exact sein und es ist eben diese Vertheilung, die bei Vergleichung eines Monochromes mit anderen die Verschiedenheit hervorbringen muss, welche sie darbieten müssen und die nicht durch die einfache Wiedergabe von Licht und Schatten eintreten würden. Ich nehme z. B. das rothe Monochrom, welches durch das Negativ erzeugt wird, das dem grünen Licht zu danken ist; da das grün gefärbte Glas, welches dieses Licht durchgehen lässt, die vom Objecte reflectirten rothen Strahlen aufhält, und im Gegentheil die zu dem grünen, blauen und gelben gehörigen durchgehen lässt, so ergibt sich daraus, dass das erwähnte Negativ die rothen Flächen des Modells in Weiss verwandelt und die grünen, blauen und gelben, schwarz erscheinen lässt; dass das rothe Präparat des Monochroms, welches durch dieses Negativ erzeugt wird, die rothen Stellen des Modells in Roth, und zwar in einem umso intensiveren wiedergeben wird, als das Roth des Modells ausgesprochener ist; dass endlich dasselbe rothe Präparat an den schwarzen Stellen des Negativs, d. h. an jenen Stellen des oben genannten Monochroms ausgeschlossen wird, welche den grünen, blauen und gelben Flächen des Originals entsprechen und dass diese Elimination umso stärker hervortreten wird, je mehr diese verschiedenen Farben vom Roth abweichen. Ein ähnlicher Schluss lässt sich auch bei den anderen Monochromen in Anwendung bringen; jedes derselben liefert eine getreue Wiedergabe der Farbe, sie sei einfach oder gemischt, welche sie darstellen soll."

Die drei aufeinandergelegten und aufeinander passenden Monochrome bringen auf einer weissen Unterlage eine Mischung hervor, d. h. das polychrome Bild.

Die färbigen Glasplatten werden vor die Linse oder vor die empfindliche Platte gesetzt. Sie werden durch Ueberziehen von farblosen Glasplatten mit gefärbten Lack-Firnissen entsprechend gefärbt. Die Gläser müssen die richtige Farbenschattirung haben.

Die drei Negative von den verschiedenen Farbenbildern werden mit

Eosin haltigem Bromsilber-Collodion entweder trocken (mit Tannin sensibilisirt) oder nass (mit viel überschüssigem Silbernitrat) aufgenommen; die Entwicklung geschieht im ersteren Falle mit alkalischer Pyrogallussäure-Lösung (Details s. a. a. O. auch Photogr. Archiv Bd. 19, pg. 111). Dieses Collodion gibt uns mit gleicher Wahrheit und Treue die Aufnahme durch das violette, das orange und das grüne Glas. Man braucht also nur eine Plattenpräparation für die drei Farben.

Die Negative werden nun auf farbige Pigmentpapiere (nach dem Chromat-Pigmentverfahren) copirt: Auf rothes (Carmin), blaues (Preussisch-Blau) und gelbes (Schwefelarsen). Diese Copien werden nun passend übereinandergelegt und geben das Object in naturtreuen Farben.

Auf die Möglichkeit, auf diese Weise durch Erzeugung von Negativen unter verschiedenfarbigen Gläsern farbige Copien von Gegenständen zu erhalten, hatte schon Husnik im Jahre 1870 hingewiesen (Photogr. Mittheilungen Bd. 7, pg. 2; Photogr. Corresp. Bd. 15, pg. 7). Er schlug vor, von den drei Negativen farbige Lichtdrucke übereinander zu drucken. Albert in München hat nach langwierigen Versuchen diese Idee realisirt und Farbenphotographien mittelst des Lichtdruckes dargestellt; er erreicht damit dasselbe, was Ducos du Hauron durch den Pigmentdruck erreicht. Dieses Verfahren nach Albert ist practisch ausführbarer als das von Ducos du Hauron, weil es viel rascher arbeitet und bei weitem mehr Abdrücke in einer gewissen Zeit hergestellt werden können und ausserdem das Zusammenpassen der drei Drucke leichter gelingt.

Immerhin macht nach den Erfahrungen Albert's in München und Marion's in Paris die Herstellung der Negative durch grünes und orangefärbiges Glas grosse Schwierigkeiten. Husnik glaubt, dass eine kurze Vorbelichtung des Bromsilbers in violettem Lichte die Empfindlichkeit für Gelb und Roth wesentlich steigern dürfte (namentlich bei Chlor und Fluorsilber) und die Erfahrungen, welche seit Jahren über die Wirksamkeit einer kurzen Vorbelichtung gesammelt wurden, rechtfertigen seine Ansicht.

Dass Albert mit seinem Verfahren sehr schöne Photographien in natürlichen Farben erzielt, kann ich bestätigen; ich habe sehr gelungene Farben-Lichtdrucke von Albert in der Wiener photographischen Gesellschaft gesehen. (Ueber Schwierigkeiten bei diesem Verfahren vergl. Jaffé, Photogr. Corresp., 1878, pg. pg. 139.)

Diese Art der Lösung des Problemes der Farbenphotographie, welches so alt wie die Photographie ist, ist sehr genial. Sie entspricht zwar nicht der hergebrachten Idee, es müsse durch die Exposition in der Camera direct auf der lichtempfindlichen Platte ein farbiges Bild entstehen. Die directe Photographie in natürlichen Farben, bei welcher auf

der empfindlichen Platte sofort ein farbiges Bild entsteht, ist übrigens auch schon lange gelungen. (s. o.)

Die Farben der so erzeugten directen Farbenbilder lassen aber viel zu wünschen übrig und die Fixirung ist trotz der langjährigen Arbeiten Niepce's, Poitevin's, Zenker's und Flourens nicht gelungen. (Vergl. Zenker's Monographie über Photographie in natürlichen Farben.) Auf diesem Wege sind also keine befriedigenden Resultate erzielt worden und es dürfte auch in der Zukunft kaum geschehen. Jedenfalls eignet sich die oben beschriebene Methode besser zur Erzeugung von Farbenphotographien im Grossen.

Die Frage: „Wie wirken die verschiedenen Strahlen des Spectrums auf Silberhaloidsalze? lässt sich nach dem Vorhergehenden nicht einfach beantworten. Die Empfindlichkeit gegen die reducirende Lichtwirkung kann sich vom Ultraroth bis zum Ultraviolett erstrecken; die Art und Weise der Wirkung aber wird durch die optisch-chemischen Sensibilisatoren wesentlich beeinflusst. Andererseits sehen wir aber, dass das Licht auf dieselben Silberverbindungen auch oxydirend wirken kann; die Oxydation wird aber am meisten durch rothes, die Reduction durch violettes Licht gefördert.

In vielen Fällen wirkt das rothe und violette Licht auf Chlor-, Brom- und Jodsilber gleichartig: es bewirkt eine Reduction vom Ultraviolett bis in's Ultraroth, wie oben erwähnt wurde; diese Angabe gilt sowohl von mit Quecksilber entwickelten Daguerrotypplatten, als von Trockenplatten, mögen sie mit diesem oder jenem Präservativ bedeckt sein, und sauer oder alkalisch entwickelt werden. Der Verlauf des Reductionsprocesses bleibt sich immer gleich, wenn auch die Empfindlichkeit der Schicht mit den Nebenumständen variirt. Dies beweisen viele oben erwähnte Versuche. Es kann also der Satz aufgestellt werden, dass alle Strahlen des Spectrums gleichartig reducirend auf die Silbersalze wirken können.

Andererseits sind viele Beobachtungen gemacht worden, dass das rothe Licht eine dem violetten Lichte gerade entgegengesetzte Wirkung äussern kann. Durch rothes, orangefarbiges und gelbes Glas gegangene Strahlen zerstören nämlich die Wirkung des weissen Lichtes auf eine Daguerrotypplatte, so dass die Fähigkeit Quecksilber aufzunehmen vermindert oder ganz verschwunden ist (Claudet, Compt. rend. Bd. 25, pg. 554; Dingler, Polytech. Journ. Bd. 123, pg. 227). Die Wirkung des violetten Lichtes auf Daguerrotypplatten wird namentlich durch rothes Licht zerstört (Herschel, Lerebours in Paris, Draper in New-York, Fizeau, Foucault). Ganz ebenso aber verhalten sich die Silbersalze beim Collodionverfahren, sowohl bei saurer als bei alkalischer Entwicklung.

Wird eine (in Folge eines Hauches von Silber) schwach verschleierte Bromsilberplatte dem Spectrum exponirt, so zerstört der rothe Theil das metallische Silber, während am violetten die Reduction rasch vorschreitet. Das photographische Spectrum erscheint in Folge dessen bei schleierigen Platten nach der Entwicklung am rothen Ende positiv, d. h. dort, wo das rothe Licht wirkte, ist kein metallisches Silber vorhanden, die dunklen Spectrallinien aber bestehen aus Silber (erscheinen also positiv). Uebrigens tritt diese Umkehrung der Lichtwirkung nicht nur im Roth, sondern auch im Violett ein (Waterhouse, Photogr. Mitth. 1875, Bd. 12, pg. 248). Man exponirt eine Bromsilber-Emulsionsplatte kurze Zeit dem Tageslichte und exponirt sie dann dem Spectrum. Bei der Entwicklung (alkalisch) färben sich keineswegs die vom Spectrum belichteten Theile am dunkelsten, sondern vielmehr jene Stellen, auf welche die dunklen Linien gefallen sind, wo also das Licht nicht wirkte. Diese umkehrende Wirkung erstreckt sich nach Waterhouse vom Ultraroth bis in's Violett; sie tritt also bei jeder Art des Lichtes ein. (Es ist möglich, aber noch nicht nachgewiesen, dass hier eine Oxydation vorliegt.)

Abney hat in neuerer Zeit den Nachweis zu liefern versucht, dass die rothen und ultrarothen Strahlen Beschleuniger der Oxydation sind und bei Bromsilber gerade den violetten Strahlen entgegen wirken. Die variable Wirkung des Spectrums auf Bromsilber erklärt er durch die Anwesenheit von zweierlei Arten von Moleculen des Bromsilbers und Jodsilbers, wovon die eine das rothe, die andere das blaue Licht absorbirt.

Abney[1]) greift auf Lockyer zurück, welcher 1874 in den „Annal. de la Société Royale" in London auseinandergesetzt hatte, dass alle Materie aus zwei Arten von Moleculgruppen besteht, deren eine den blauen und deren andere den rothen Theil des Spectrums absorbirt, und welcher alle anderen Erscheinungen aus einer Mischung dieser zwei Classen von Moleculen erklärt.

Dies war der Ausgangspunkt der Untersuchungen Abney's.

Man kann mit grosser Sicherheit annehmen, dass dort, wo es keine Absorption des Lichtes gibt, auch keinerlei Arbeit durch das Licht geleistet wird, während dort, wo eine Absorption stattfindet, sicher eine Arbeit geleistet wird.

In seinem gewöhnlichen Zustand hat das Jodsilber und Bromsilber eine gelbe Färbung, und dem entsprechend zeigt es das Maximum der Absorption beim blauen Ende des Spectrums und ist für dieses am lichtempfindlichsten. Abney fand nun, dass es möglich sei, die Molecularform des Bromsilbers so zu ändern, dass es für Roth und Ultra-

[1]) Bulletin Associat. Belge, Photogr. 1878, Bd. 5, pg. 115.

roth empfindlich ist, weil es diese Strahlen absorbirt. Zuerst hatte er versucht, das Gewicht und das Volumen der Molecule zu vergrössern, was ihm durch Zusatz von Harz zur Emulsion gelang. Dieser Weg führte ihn jedoch nicht zu befriedigenden Resultaten, denn die Vermehrung des Gewichtes schien eher von der Bildung einer neuen Silberverbindung und nicht von der Entstehung eines neuen Molecularzustandes herzurühren.

Später erhielt Abney Bromsilber in einer Form, welche rothes Licht absorbirt und natürlich dann blaues reflectirt, während beim gewöhnlichen Bromsilber das umgekehrte stattfindet. Die Identität bezüglich der Zusammensetzung dieser zwei Arten der Formen von Bromsilber erhellt daraus, dass die erste Form durch Reiben in die zweite umgewandelt werden kann; sie sind nur durch den verschiedenen molecularen Zustand unterschieden.

Um Bromsilber-Emulsion zu erhalten, welche rothes Licht absorbirt, operirt man auf eine eigenthümliche Weise: Man dampft Bromsilber-Emulsion in Collodion in der Wärme bis zur Gallerte ab. [1]) Eine solche Emulsion gibt eine Schicht, welche für rothes Licht empfindlich ist, d. h. wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit. [2])

Abney zeigte Spectralphotographien, bei denen das Roth und Violett sehr schön erschienen, das Gelb aber nahezu ganz abwesend ist, Es waren somit beide Classen von Moleculen anwesend (bis zu einem gewissen Grad ist das wahrscheinlich bei jeder Emulsion der Fall).

Ferner hat Abney ein Spectrum photographirt, bei dem er das Blau durch rothes Glas unterdrückt hatte. So gelang es das Ultraroth zu photographiren. [3])

Er fand auch, dass Roth die Oxydation beschleunigt, wodurch eine Erklärung für die Solarisationserscheinung und vielleicht auch für die Photographie in Farben von Becquerel und Niepce de St. Victor möglich ist. Dass Roth und Ultraroth die Oxydation beschleunigen, zeigte Abney durch folgendes Experiment: Er präparirte eine Platte mit „Emulsion für rothes Licht“; sie wurde 2—3 Secunden im zerstreuten Licht exponirt und dann in eine Cuvette getaucht, welche mit einer oxydirenden Substanz (Kaliumhypermanganat, Kaliumbichromat, Salpetersäure, Wasserstoffhyperoxyd) gefüllt war. Die Lösungen sind sehr

---

[1]) Bemerkenswerth ist die Erfahrung, dass Gelatine-Emulsionen beim längeren Digeriren in der Wärme im Allgemeinen lichtempfindlicher und wahrscheinlich im selben Verhältnisse auch rothempfindlicher werden.

[2]) Horniges Collodion lässt die rothen Strahlen weniger durch als pulveriges. Staubige Collodionwolle gibt daher bessere Resultate bei Emulsionen, welche für Roth empfindlich sein sollen. (Abney, Phot. Mitth. Bd. 15, pg. 115.)

[3]) Mit Hilfe von Fraunhofer'schen Gitterspectra. Auf diese Weise gelingt es, die Wellenlänge des Ultraroth zu bestimmen.

schwach, z. B. 5—6 Tropfen Salpetersäure in 125 Cc. Wasser.[1]) So eingetaucht wurde die Platte durch 7 Minuten im Spectrum exponirt und bei der Entwicklung zeigte es sich, dass nicht nur die rothen Strahlen die Reduction verhindert, sondern sogar den Schleier beseitigt hatten, indem sie die Fraunhoffer'schen Linien undurchsichtig auf durchsichtigem Grund zurückgelassen hatten.[2])

Jod oder Jod-Bromsilber verhält sich ähnlich. Die gewaschene und dann in der Lösung exponirte Schicht wurde mit Silber und Pyrogallussäure entwickelt. Auch für sich allein, ohne sich in einer oxydirenden Lösung zu befinden, wird eine Brom-Jodsilberschicht durch rothes Licht oxydirt, in derselben Weise wie beim vorigen Versuch. Bei einer Schicht, auf welche Roth keine reducirende Wirkung übt, kommt die oxydirende Kraft auch ohne oxydirende Hilfslösungen zur Wirkung. Bei der Photographie der brechbaren Strahlen haben wir also mit einem starken Beschleuniger der Oxydation zu kämpfen. Hätte man nicht ein Salz vor sich, welches empfindlicher gegen die Reduction ist als für die Oxydation der Luft und des rothen Lichtes, so könnte man in diesem Theil des Spectrums kein umgekehrtes Bild erhalten. Gewöhnliche Bad-Bromsilberplatten sind unempfindlich für Roth in Folge der Anwesenheit von Salpetersäure, welche nothwendig ist, um dem Schleier vorzubeugen.

Die rothen Strahlen befördern also die Oxydation, womit nicht gesagt ist, dass den blauen diese Eigenschaft gänzlich fehlt, bei letzteren überwiegt aber die desoxydirende Wirkung; wenn alles Silber durch die Lichtwirkung reducirt ist, dann beginnt die oxydirende Wirkung, das Bild verschwindet und es zeigt sich das Phänomen der Solarisation. Dass hier eine Oxydation vorliegt beweist folgendes Experiment: Man belichtet eine Bromsilberplatte, bis sie sich schwärzt, behandelt sie dann mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, Hypermanganat oder Kaliumbichromat durch einige Minuten und wascht dann; es macht sich jetzt nur ein geringer Farbenunterschied bemerklich Unterschwefligsaures Natron fixirt jetzt nur die mit oxydirenden Substanzen behandelten Stellen klar und schleierlos, während die anderen einen schwachen Silberschleier zeigen. — Man kann aus diesen Versuchen schliessen, dass jede Parthie des Spectrums eine oxydirende Wirkung auf eine Silberverbindung, welche auf einen niedrigeren Sättigungspunkt reducirt ist (z B. Silberbromid in Subbromid) ausübt.

Ueber das Verhalten des Jodsilbers stellte Abney eine neue Reihe

[1]) Bei noch verdünnterer Lösung glaubt Abney: Die Oxydation und die Reduction paralysiren sich gegenseitig.

[2]) Am violetten Ende tritt die normale Erscheinung auf: Helle Spectrallinien auf dunklem Grund.

von Untersuchungen an. Er bediente sich dabei eines Rahmens, mit dessen Hilfe man die Platten in verschiedenen Gasen oder Flüssigkeiten exponiren kann. Eine Jodsilberschicht wurde gewaschen, in eine Lösung von salpetrigsaurem Natron oder schwefeligsaurem Natron getaucht und darunter exponirt. Das Resultat war, dass man ein Spectralbild bis zur Linie A erhielt, während unter gewöhnlichen Umständen die Schicht nicht weiter als bis B empfindlich ist.

Dies beweist, wie Abney meinte, dass einige grössere Molecul-gruppen in dem gewöhnlichen Jodsilber existiren, welche das rothe Licht unter Reduction absorbiren; er suchte diese Gruppen zu vermehren.

Gewisse Bromsilberemulsionen, welche Roth absorbiren und deshalb dafür lichtempfindlich sind, sind bei gewöhnlichen Expositionsversuchen unempfindlich. Wenn man sie in Lösungen taucht, welche Sauerstoff und Halogene absorbiren, werden sie ebenso empfindlich, wie die anderen Proben. Wenn die Cuvette mit Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt ist, erhält man dieselben Resultate. Wenn man unter dieser Bedingung exponirt, wird es unmöglich, ein umgekehrtes Spectralbild zu erhalten.

Diese Umkehrung ist, wie erwähnt, nichts anderes als das schwer erklärbare Phänomen der Solarisation, welche wahrscheinlich auf einer Oxydation des photographischen Bildes beruht. Nachdem sich aber das Bild aus Jodsilber viel leichter oxydirt als das aus Bromsilber, ist dadurch eine genügende Erklärung gegeben, warum Jodsilber leichter solarisirt wird als Bromsilber.

Seine Emulsion bereitet Abney bei gelbem Licht (Gasflamme mit dunkelgelber Kugel); gegen gelbes Licht ist die Emulsion weniger empfindlich als gegen rothes.

Schon früher hatte Abney gefunden[1]) und angegeben, dass wenn gewöhnliche Bromsilberemulsion mit einer Wasserstoff- oder Stickstoff-atmosphäre der Wirkung des Spectrums 10 Minuten lang ausgesetzt wird, nicht die Spur von Solarisation (sogenanntes Verbrennen) der Schicht sich zeigt, wie solche in dieser Zeit bei Gegenwart von Sauerstoff im blauen Theil unfehlbar eintritt. Die Präservative bei Trockenplatten hindern durch Sauerstoffabsorption die Solarisation; erst nach sehr langer Zeit tritt hier Solarisation ein. Wenn gewöhnliche Bromsilberschichten unter Lösungen von Pyrogallussäure, Gallussäure, Eisenvitriol und oxalsaurem Eisenoxydulkali exponirt und alkalisch entwickelt werden, so erhält man ein Bild von Roth und Ultraroth. Unter Lösungen von chromsaurem Natron und salpetrigsaurem Kali exponirte Bromsilber- oder Jodsilberschichten (unter gewöhnlichen Umständen für Roth unempfindlich) gaben mit einem Entwickler von neutralem oxalsaurem Eisen-

[1]) Photogr. Mitth. Bd. 15, pg. 96.

oxydul ein Bild bis weit in's Ultraroth. Gewisse Silberverbindungen werden also durch Fernhalten des Sauerstoffes für gewisse Strahlen empfindlich. [1])

Im Anschlusse an Abney's Arbeiten erinnere ich daran, dass schon im Jahre 1857 von Zantedeschi und Borlinetto (Kreutzer, Jahrber. Photogr. 1857, pg. 460) ähnliche Versuche gemacht wurden. Sie beobachteten, dass in einer mit Stickstoff gefüllten Glocke dem Lichte ausgesetztes Jodsilber (sowohl für sich als auf Collodion) sich langsamer schwärzt als an der Luft. In Sauerstoff und Kohlensäure färbten sie sich sehr rasch (rascher als in Sticksoff). Wasserstoff bewirkte auch im Dunklen eine Reduction.

Merkwürdiger Weise hat Sahler (Photogr. Mitth. Bd. 13, pg. 217 aus Bull. de la Soc. franç. 1876) — in einer ausführlichen Abhandlung, worin sich übrigens höchst abenteuerliche Ansichten vorfinden — dasselbe Resultat erhalten. Es soll sich trockenes Chlorsilber im reinen Stickstoff langsamer als im Sauerstoff schwärzen, so dass Sauerstoff das Färben des Chlorsilbers im Lichte begünstigen würde. (Nach Sahler soll [?] das geschwärzte Chlorsilber ein Oxychlorür sein.)

Auch soll nach Sahler nicht nur Belichten in Sauersoff, sondern auch unter Lösungen von Chromsäure, Kaliumhypermanganat etc. die Schwärzung der Silberschicht unter dem Entwickler beschleunigen. (Vergl. Abney's Angabe!)

Im Vorhergehenden habe ich hauptsächlich das Verhalten der Silberverbindungen gegen das Licht besprochen. Es sind hiebei meistens Reductionen aufgetreten, welche am raschesten im violetten Lichte verliefen; jedoch nahmen auf den Verlauf des Processes und auf die Lichtempfindlichkeit der Silberverbindungen die chemischen und optischen Sensibilisatoren einen bedeutenden Einfluss.

Ich will jetzt das Verhalten anderer Verbindungen gegen farbiges Licht besprechen.

Quecksilber. Die Verbindungen des Quecksilbers sind ähnlich wie jene des Silbers besonders gegen das violette Licht empfindlich. Quecksilberoxyd zerfällt im Lichte in Sauerstoff und Quecksilber, und zwar am stärksten unter farblosem Glase, dann unter violettem und am schwächsten unter rothem; die Sauerstoffausscheidung ist unter rothem Glase 5 mal geringer als unter violettem (Dulk). Gelbes Quecksilberoxyd schwärzt sich am raschesten im violetten, weniger im weissen, noch weniger im grünen Lichte (Chastaing). Quecksilberoxydul aus Calomel und Pottasche erhalten färbt sich im rothen Lichte unter Sauerstoff-

[1]) Daraus scheint hervorzugehen, dass rothes Licht unter Umständen auch stark reducirend wirken kann und dass durch Reductionsmittel die Empfindlichkeit für Roth gesteigert werden kann.

aufnahme roth; violettes Licht aber entfärbt dagegen das rothe Quecksilberoxyd (D a v y).

Quecksilberjodür schwärzt sich (Reduction) namentlich im blauen und violetten, und auch im grünen Lichte (C h a s t a i n g); viele organische und unorganische Quecksilbersalze verhalten sich ähnlich.

Wässeriges Quecksilberchlorid zersetzt sich im Sonnenlichte in Quecksilberchlorür, Salzsäure und Sauerstoff (B o u l l a y), aber sehr langsam. Namentlich die Anwesenheit von organischen Substanzen befördert die Reduction zu Chlorür. In Aether oder in Weingeist gelöstes Quecksilberchlorid wird hinter weissem und blauem, nicht hinter rothem Glase, zu Chlorür reducirt (A. V o g e l, B o u l l a y); ebenso wirken ätherische Oele mit Wasser destillirt.

Quecksilberchlorid mit Oxalsäurelösung zersetzt sich am Lichte rasch. Das Gemenge absorbirt ganz besonders die ultravioletten Strahlen und wird auch durch diese vorzugsweise unter Bildung von Quecksilberchlorür zerlegt; Licht, welches einmal durch Oxalsäure-Quecksilberchlorid gegangen ist, wirkt nicht mehr auf ein solches Gemenge ein; auf Grund dieser Eigenschaften wollte B e c q u e r e l (Lumière, pg. 151) es als Aktinometer benützen. Bei 100° C. geschieht nur eine sehr geringe Reduction. Leider hält nach meinen Versuchen die Zersetzung nicht mit der Belichtungszeit gleichen Schritt, weshalb das Gemenge aktinometrisch nicht verwendbar ist.

Oxalsaures Quecksilberoxyd und Oxydul werden im blauen und violetten, nicht im rothen und gelben Lichte unter Reduction geschwärzt. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid oder Quecksilbernitrat mit Ferridcyankalium scheidet im Lichte (namentlich im violetten) rasch einen blaugrünen quecksilberhaltigen Niederschlag aus. H e r s c h e l stellte auf diese Weise Cyanotypien, d. i. blaue Copien auf Papier, her. (Handwörterb. d. Chemie, Bd. 4, pg. 916.)

Z i n n o b e r (besonders der auf nassem Wege erzeugte) färbt sich unter alkalischen, besonders unter Ammoniaklösungen, schnell schwarzbraun; dagegen wird er unter Salpetersäure nicht und unter Wasser nur langsam verändert; es wird hiebei kein Quecksilber frei, sondern es bildet sich nur eine andere Modification des Schwefelquecksilbers.

G o l d. Das Oxyd gibt im Lichte (S c h e e l e), selbst im luftleeren Raum, Sauerstoff ab (C h e v r e u l, Dingler, Polyt. Journ. Bd. 151, pg. 440). G o l d c h l o r i d l ö s u n g setzt im Sonnenlichte Goldflitter ab (S c h e e l e). Papier mit Goldchlorid getränkt, zersetzt sich unter dem Spectrum langsam; es wird ein Eindruck von E bis nahe zu J sichtbar, d. i. von Grün bis Violett; im Dunklen verstärkt sich dieser Lichteindruck mit der Zeit von selbst. Das Maximum der Wirkung tritt bei G und H auf (B e c q u e r e l, La lumière Bd. 2, pg. 95). Aehnlich wie Papier, verhält sich

Leinwand, Seide, Wolle, Epidermis, Elfenbein etc. (Creuzberg, Journ. f. pract. Chem. Bd. 10, pg. 380). In Aether oder Weingeist gelöstes Goldchlorid wird im Lichte unter Abscheidung von Gold entfärbt, und zwar am schnellsten im blauen Strahl (Gehlen); ähnlich wirken Zuckerlösungen, Gummi und Stärkekleister (Fischer, Kastner, Archiv f. Naturlehre Bd. 9, pg. 349). — Goldchlorid mit oxalsaurem Ammoniak gibt auf Papier purpurrothe Lichtbilder (Halleur, Kunst d. Photogr. 1853, pg. 79); das Gemenge wird aber auch im Dunklen nach und nach (rasch beim Erwärmen) reducirt.

Platinsalze verhalten sich gegen Licht den Goldsalzen ähnlich. Platinchlorid scheidet mit organischen Substanzen, z. B. in Aether gelöst (Gehlen) oder auf Papier aufgetragen, allmählig Metall aus. Jod- und Bromplatin verhält sich ähnlich (Herschel). — Wässeriges Platinchlorid mit Kalkwasser oder Barytwasser gemischt, gibt bloss im farblosen und violetten Licht, nicht im rothen und gelben einen Niederschlag (Herschel). Die Zusammensetzung desselben wurde von Johannsen (Annal. Chem. Pharm. Bd. 155, pg. 204; Chem. Centralbl. 1870, pg. 580) näher untersucht; er besteht wahrscheinlich aus Platinoxyd-Kalk und Chlorcalcium. — Mit Oxalsäure reducirt sich Platinchlorid nur sehr schwierig im Lichte zu Metall; dabei wirkt von den Spectralfarben das Violett am stärksten. — Aus einem Gemenge von Eisenchlorid, Oxalsäure und Platinchlorid wird im Lichte bloss oxalsaures Eisenoxydul gefällt und das Platinchlorid bleibt unverändert. Die Gegenwart eines Ueberschusses von oxalsaurem Natron bewirkt die Auflösung des oxalsauren Eisenoxyduls und in Folge dessen die Reduction des Platinchlorides. Auf diese Reaction gründete Willis seine neue Druckmethode mit Platinsalzen (Brit. Journ. Phot. 1878; Phot. Mitth. 1879, pg. 310). Das Spectrum dürfte auf dieses Gemenge analog wie auf Oxalsäure-Eisenchlorid wirken.

Kupfer. Das Kupferchlorür ist im Lichte sehr zersetzlich, sowohl das aus Kupferchloridlösungen mittelst schwefeliger Säure, als das mittelst Zinnchlorür gefällte, namentlich im feuchten Zustande; die weisse Farbe geht in eine schmutzig violette und schwarzbraune über. (Gmelin. — Wöhler, Annal. Chem. u Pharm. 1864. — Grüne, Jahrber. Chem. 1864, pg. 279. — A. Vogel, Jahrber. Chem. 1859, pg. 223.) Der entstehende Körper ist wahrscheinlich Kupferoxychlorür. — Wird eine Kupferplatte nach Art der Daguerrotypplatten Chlor-, Jod- oder Bromdämpfen ausgesetzt, die Platte in der Camera belichtet und mit Quecksilberdämpfen entwickelt, so entsteht ein Lichtbild. (Schultz-Sellack, Phot. Arch. 1872, pg. 262; Becquerel, La lumière pg. 68.) Jodkupfer ist gegen Grün, Gelb und Roth viel unempfindlicher als Chlor- und Bromkupfer. — Kupferchlorid in Alkohol oder Aether gelöst, wird im

Lichte entfärbt (Gehlen, Neumann) und scheidet auf Wasserzusatz Kupferchlorür aus; ich fand rothes und gelbes Licht kaum auf dieses Gemenge wirkend. — Oxalsaures Kupferoxyd-Natron ist namentlich bei Gegenwart von Eisenoxydsalz lichtempfindlich. Ebenso das Ammondoppelsalz (Weiske, Phot. Arch. 1864, pg. 262) und das kupferhältige weinsaure Eisenoxyd-Kali (Ehrmann) scheiden metallisches Kupfer im Lichte aus. Ob auch hier dem violetten Lichte die grösste Wirksamkeit zukommt, erscheint zweifelhaft. — Ein Gemenge von Kupferchlorid, Eisenchlorid und Salzsäure auf Papier bildet im Lichte zuerst Eisenchlorür und secundär Kupferchlorür. [1])

Blei. Beim gelinden Glühen von Bleicarbonat erhält man ein gelbes Bleioxyd. Dieses in Pulverform auf Papier gestrichen, bräunt sich unter blauen, aber nicht unter rothen und gelben Gläsern. Dagegen entfärbt sich ein am Lichte etwas gebräuntes Papier unter gelben und rothen Gläsern (Becquerel, Lumière, pg. 56). — Bleioxyd, bei Gegenwart von Alkali und Feuchtigkeit oxydirt sich im Lichte zu Mennige (Levol, Annal. chim.-phys., Bd. 47, pg. 196). — Bleihyperoxyd wird im Lichte zu Mennige reducirt, wobei das rothe Licht rascher als das violette wirken soll (Davy). — Jodblei im violetten oder grünen Lichte lange Zeit aufbewahrt, behält seine gelbe Farbe und ändert sich scheinbar nicht, bekommt aber eine Neigung zur Reduction z. B. mit Stärke gemischt bläut es sich dann rascher im weissen Licht, als solches, welches im Finstern oder im rothen Lichte aufbewahrt war (Chastaing). — Schwefelblei auf Papier präcipitirt gibt ein Lichtbild. Die belichteten Stellen oxydiren sich rasch unter Entfärbung; ob auch hier das rothe Licht besonders wirksam erscheint, muss noch entschieden werden.

Eisen. Eisenoxydulsalze oxydiren sich sowohl im Lichte als in der Wärme besonders rasch. Eisenvitriol oxydirt sich bei der Gegenwart von Luft im rothen Lichte stärker, als im Dunklen und die rein chemische Action bei Ausschluss von Licht ist grösser als die Oxydation bei Gegenwart von violettem Lichte, welches reducirend wirkt, Chastaing ermittelte die Oxydation von Eisenvitriol nach 1 bis 5 Tagen in verschiedenfarbigem Licht; das gebildete Oxyd wurde titrimetrisch bestimmt. Wenn man die Oxydation im Dunklen = 1 setzt, so ergeben sich folgende Verhältniszahlen

	a.	b.	c.	d.	e.
Im Dunklen	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00
Im rothen Lichte	1·48	1·55	1·80	1·25	1.21
Violett	0·148	0·39	—	0·45	0·58
Grün	—	—	0·66	0·90	0·86

Eisenoxydulhydrat ergab keine exacten und ganz verlässlichen

[1]) Darauf gründete Obernetter (Phot. Arch. 1864, pg. 77) eine Copirmethode. Das Spectrum scheint wie auf Eisenchlorid allein zu wirken; jedenfalls ist das violette Ende besonders wirksam.

Zahlen, aber auch hier zeigt sich die reducirende Wirkung des Violett gegenüber dem Roth (Chastaing).

Eisenoxydsalze werden im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen reducirt. Eisenchloridlösung auf Papier ist lichtempfindlich: es wird zu Chlorür reducirt. In Aether gelöstes Eisenchlorid wird hinter weissem und blauen Glas, nicht hinter gelbem und rothem zu Eisenchlorür (A. Vogel). Nach Chastaing wird ätherische Eisenchloridlösung am raschesten im violetten Licht zu Chlorür reducirt. Im finsteren Raume, sowie im gelben und rothen Licht scheidet sich etwas Eisenoxyd ab. — Schon Döbereiner beobachtete 1831, dass wässeriges oxalsaures Eisenoxyd im Sonnenlichte und auch im violetten und blauen, nicht im gelben und rothen Lichte in Kohlensäure und oxalsaures Eisenoxydul zerfällt (Schweigger, Jour. Bd. 62, pg. 92). Auf Papier ist es von Grün bis zu einem beträchtlichen Grade über das sichtbare Violett des Spectrums hinaus lichtempfindlich.

Reynolds (Brit. Jour. of. Phot. 1861, pg. 9; Zeitschr. f. Phot. 1862, pg. 186) verglich die relative Einwirkung des Sonnenspectrums auf Papier, welches mit oxalsaurem Eisenoxyd getränkt war, mit Chlorsilberpapier. Er fand die Einwirkung des Lichtes ziemlich ähnlich derjenigen auf das Chlorsilber; nach meinen Versuchen ist das Eisenoxalat gegen die grünen Strahlen relativ empfindlicher als Chlorsilber. Ganz ebenso verhält sich ein Gemenge von Eisenchlorid mit Oxalsäure oder Oxalaten; oder oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak, -Kali oder Natron; vorhandene freie Salzsäure hält die Reduction im Lichte nicht auf. Derartige Gemenge werden an Empfindlichkeit gegen directe Lichtwirkung nach meinen Erfahrungen kaum von irgend welchen anderen übertroffen. — Photographische Copirverfahren mit Eisenoxalaten wurden namentlich von Reynolds (Brit. Jour. of. Phot. 1861, pg. 9; Zeitschr. f. Phot. 1861, pg. 186) und Phipson (Phot. News. 1862; Horn, Phot. Jour. Bd. 18, pg. 4) unabhängig von einander, weiter ausgebildet. Das Lichtbild besteht aus unlöslichem oxalsaurem Eisenoxydul und kann durch Gallussäure (ein schwarzes Bild), Ferridcyankalium (blaues Bild), salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak (schwarzes Bild), Goldchlorid (rothbraun) oder Kaliumhypermanganat (braun) verstärkt werden.

Die mittelst Ferrioxalat construirten Aktinometer geben ein Mass für die ultravioletten, violetten, blauen und blaugrünen Lichtstrahlen. Dies gilt auch von dem öfters angewendeten Aktinometer von Eisenchlorid und Oxalsäure. Die Grösse der Lichtwirkung wird entweder durch die quantitative Bestimmung des entstandenen Eisenoxyduls bestimmt[1]) oder durch Messen der zufolge der Oxydation der Oxalsäure

[1]) Draper (1857) versetzt die belichtete Lösung mit Goldchlorid; das gebildete Eisenoxydul fällt metallisches Gold, welches gewogen wird; er zieht diese Methode

entweichenden Kohlensäure[1]), bei welch' letzterem Vorgange aber die mit Druck und Temperatur wechselnde Absorption der Kohlensäure in der lichtempfindlichen Lösung berücksichtigt werden muss; ausserdem geht in kleinen Quantitäten der Process unregelmässig vor sich. Diese Umstände sind bei keinem der bis jetzt construirten Aktinometer genügend berücksichtigt worden. Ihre Angaben sind trotz aller gegentheiliger Behauptungen falsch! —

Citronensaures Eisenoxyd wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt. Gemenge von Eisenchlorid mit Citronensäure sind merklich weniger lichtempfindlich als mit Oxalsäure. Der Process verläuft auch nicht so glatt wie bei der Oxalsäure; es bilden sich neben wenig Kohlensäure, variable Mengen von Essigsäure und Oxalsäure. Das citronensaure Eisenoxyd-Ammoniak auf Papier aufgetragen, wird im Sonnenspectrum von Violett bis ins Blaugrün bei F reducirt (Draper). Ein Gemenge dieses Salzes mit Ferridcyankalium, wird auf Papier sehr rasch im Blau, Violett und Ultraviolett gebläut; bei fortgesetzter Wirkung zerstören diese Strahlen aber die Farbe wieder, besonders rasch bewirken die blauen Strahlen die Entfärbung (Herschel).

Auf der Reduction des citronensauren Eisenoxyds oder dessen Doppelsalzes mit citronensaurem Ammoniak beruht der Chrysotyp- oder Aürotyp-Prozess[2]) und das Cyanotypverfahren[3]). Diese Salze verhalten sich dem Oxalat analog. Auch Pigmentbilder kann man damit erhalten (Monckhoven, Phot. Arch. 1878, pg. 73).

Ein Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure verhält sich sowohl gegen das weisse, als gegen das farbige Licht ähnlich den be-

---

der Messung der Kohlensäure vor. (Kreutzer, Zeitsch. Phot. 1861, pg. 49; Dingler, Bd. 146, pg. 29).

[1]) Nach Lipowitz und Woods (Zeitsch. Phot. 1860 und 1861. — Phot. Arch. 1864); später von Marchand zu einer grösseren Reihe von Versuchen als Aktinometer benützt (Phot. Mitth., Bd. 11, pg. 142). Die Richtigkeit der Marchand'schen Methode wurde von Becquerel (Fortsch. Physik 1874) angezweifelt. Der erstere vertheidigt sich 1874 gegen Becquerel's Kritik seiner Methode und sagt, dass er die chemische Lichtintensität nur insoferne zu bestimmen gemeint habe, als sie auf seine Reagensflüssigkeit wirksam gewesen sei (Annal. chim. phys. [5] Bd. 2, pg. 160).

[2]) Das mit citronensaurem Eisenoxyd-Ammoniak getränkte Papier wird belichtet und dann in Chlorgoldlösung oder auch Silberlösung getaucht. An den im Lichte reducirten Stellen schlägt sich Gold nieder. (Herschel, Athenaeum 1842, pg. 748; Martin, Repert. Phot. 1846, pg. 24; Martin, Photogr. 1857, pg. 128.)

[3]) Das entstandene Eisenoxydul wird durch Bestreichen mit rothem Blutlaugensalz sichtbar gemacht; das Bild erscheint blau an den belichteten Stellen. Das Blutlaugensalz kann gleich a priori zugesetzt sein. Gelbes Blutlaugensalz macht die nicht belichteten Stellen sichtbar. (Vergl. Schnauss, Phot. Lexicon, pg. 128; Heinlein, Photographicon, pg. 286.)

schriebenen organischen Eisensalzen; es ist weniger empfindlich als das Oxalat. Es scheidet im Lichte schwer lösliches weinsaures Eisenoxydul, resp. Eisenchlorür, ab und kann ähnlich wie das oxalsaure Salz photographisch verwendet werden. Namentlich von Poitevin (Compt. rend., Bd. 52, pg. 94; Zeitsch. Phot. 1861, pg. 124) wurde es in der Photographie verwendet. Die im Lichte nicht veränderten Stellen (z. B. auf Papier) bilden ein zusammenhängendes Häutchen von nicht krystallinischen und nicht hygroskopischen Eigenschaften; an der Sonne werden sie jedoch zerfliessend und hygroskopisch (Eisenchlorür). Durch Einstauben mit Farbpulvern, welche nur an den hygroskopischen Stellen haften, kann ein Lichtbild erzeugt werden. Gummi, Leim, Albumin, werden durch Eisenoxyd unlöslich, im Lichte durch Entstehung von Oxydulsalz wieder löslich. Darauf gründete Poitevin verschiedene photographische Verfahren[1]. Die vom Lichte getroffenen Stellen nehmen auch leichter Quecksilberdämpfe an; Merget[2].

Eisensulfocyanid (Eisenrhodanid) wird sowohl in wässeriger als alkoholischer und ätherischer Lösung (welche bekanntlich tiefroth ist) zu farblosen Eisenrhodanür reducirt und zwar nach Grotthus am stärksten von dem blaugrünen Strahl. Die Entfärbung geht im Lichte in verschlossenen Gefässen ziemlich rasch vor sich; die Lösung färbt sich aber bei Luftzutritt wieder roth.

Uransalze verhalten sich den Eisensalzen analog. Dieselben werden im Lichte desoxydirt; hiebei ist die Mitwirkung von organischen Substanzen nothwendig z. B. Alkohol, Aether, Glycerin, Cellulose etc. (Niepce, 1858. Dingler, Bd. 151, pg. 130; Bd. 155, pg. 456. — Bolton, Fortschr. Physik 1869, pg. 408.) Urannitrat gelöst in wässerigem Alkohol wird nur im Blau und Violett reducirt; Roth nnd Gelb ist ohne Wirkung. Als Nebenprodukt entsteht Aldehyd und Essigsäure (Chastaing). Auch mit anderen organischen Substanzen z. B. Papier, wird Urannitrat zu Oxydulnitrat reducirt. Burnett stützte darauf 1858 ein photogr. Copirverfahren[3]). Besonders das weinsaure und oxalsaure Salz ist lichtempfindlich. Das Lichtbild kann durch Silbernitrat, Goldchlorid weiter

---

[1]) Gefärbte Gelatine wird nämlich mit weinsaurem Eisenchlorid unlöslich, dagegen im Lichte löslich; es kann ähnlich wie beim Pigmentverfahren mit Chromaten operirt werden (Phot. Arch. 1863, pg. 157). Die belichteten Stellen stossen fette Druckerschwärze ab, die nicht belichteten nehmen sie an; darauf basirt Poitevin sein neues Lichtdruckverfahren (Bull. société Franç. 1878; Phot. Corresp. Bd. 15, pg. 234).

[2]) Ein Gemenge von Eisenchlorid, Weinsäure und Platinchlorid geht im Lichte in Eisenchlorür über; an diesen Stellen werden Quecksilberdämpfe aufgenommen und reduciren das Platinsalz. (Phot. Corresp. 1872 und 1873; Bull. soc. franç.)

[3]) Vergl. E. Hornig, Ueber die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie, Wien 1858.

gekräftigt werden. Durch Ferridcyankalium werden sie roth, durch Kobaltsalze grün. Niepce (Dingler 1859) hat diese Processe in photographischer Hinsicht studirt[1]), Niepce und Corvisart (Ann. Chem. Bd. 113, pg. 114) und Seekamp (Annal. Chem. Bd. 122, pg 113) in chemischer Beziehung. — Im Jahre 1850 hat Burnett ein Actinometer mit oxalsaurem Uranoxyd construirt. (Zeitschr. Photogr. 1860, pg. 252; 1861, pg. 70). Auch hier ist nur blaues und violettes Licht wirksam.

Chrom. Chromchlorid wird im Lichte entfärbt und gibt Bilder mit den wenig oxydirbaren Metallsalzen (Monckhoven). Die chromsauren Salze sind für sich lichtbeständig, mit organischen Substanzen gemengt aber wird die Chromsäure zu chromsauren Chromoxyd und schliesslich zu Chromoxyd reducirt. Besonders lichtempfindlich sind die Alkalibichromate (aber auch das Kupfer, Blei, Silberchromat) mit Gelatine, Dextrin, Gummi, Alkohol etc. Ich fand, dass derartige Gemenge sich nur im violetten, blauen und grünen Lichte des Spectrums, dagegen im rothen und gelben gar nicht bräunen. Ein mit Kaliumbichromat getränktes Papier bräunt sich nach Becquerel im Spectrum bis zur Linie E, nach Draper vom Violett bis zum Gelb bei der Linie D. — Kupferbichromat oder ein Gemenge von Kaliumbichromat und Kupfervitriol scheidet auf Papier unter theilweiser Reduktion der Chromsäure unlösliches Kupfermonochromat aus. (Burnett, Jahrber. Phot. 1858, pg. 38); dabei wirkt das Blau und Violett. — Ein Gemenge von Kaliumbichromat und Ferrocyankalium wird im Lichte zu Chromoxyd und Ferridcyankalium verändert. Hunt (Philos. Magaz. 1844, pg. 435; Martin, Photogr. 1852, pg. 119) benützte ein derartiges Gemenge auf Papier zu seinem Chromo-Cyanotyp-Verfahren.

Die Gemenge von Chromaten mit organischen Substanzen sind dem Chlorsilber auf Papier — soweit es sich um directe Lichtwirkung handelt — an Lichtempfindlichkeit überlegen; wenn man z. B. ein photographisches Chlorsilberpapier so lange belichtet, bis es genügend schwarz ist, und ein Pigmentpapier gleichfalls dem Lichte so lange aussetzt, bis es eine schöne Copie gibt, so braucht das Chromatpapier (mit Leim) nur $^1/_3$ bis $^1/_6$ der Belichtungszeit als das Chlorsilberpapier. In Folge dessen kann das Chromatverfahren bei schlechtem Lichte, an trüben Tagen, im Winter ausgeübt werden. Namentlich dadurch aber zeichnet es sich aus, dass es weniger von den ultravioletten Strahlen abhängig ist als das Chlorsilberverfahren.[2]) An trüben Tagen werden nur wenig

[1]) Vergl. Photogr. Monatshefte (Bollmann) 1862, pg. 41.

[2]) Bezüglich der näheren Details über den Reductionsprocess der Chromate im Lichte, sowie über die wissenschaftlichen Principien der modernen Chromatphotographie siehe meine Schrift: „Die Reactionen der Chromsäure und Chromate auf organische Substanzen in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie“, Wien 1878, preisgekrönt von der Photographischen Gesellschaft in Wien.

ultraviolette Strahlen durchgelassen, Wasserdampf hält sie zurück und des Morgens oder wenn die Sonne nur wenig umwölkt ist, sendet sie eine geringe Menge Strahlen vom violetten Ende des Spectrums aus, dagegen wird das rothe und gelbe und selbst das grüne und blaue Licht unter diesen Verhältnissen wenig geschwächt (Jansen, Roscoë, H. W. Vogel). In solchen Fällen erweist sich das photographische Verfahren mit Chromsalzen dem Chromsilberverfahren auf Papier überlegen. — Alle jetzt gebräuchlichen photographischen Chromverfahren stützen sich auf die Eigenschaft des Kaliumchromates, organische Substanzen, wie Gelatine, Gummi, Albumin, Dextrin, Zucker etc. im Lichte unter Bildung von Chromoxyd unlöslich zu machen (Lichtdruck, Pigmentverfahren, Photolithographie, Photogalvanographie, Einstaubverfahren). Auch zu Papier-Actinometern wird gegenwärtig Kaliumbichromat in der Praxis vielfach benützt (H. W. Vogel, Lehrb. Photogr.).

Vanadinsäure verhält sich der Chromsäure ähnlich (Gibbons, Photogr. Corresp. 1876, pg. 159).

Molybdänsäure färbt sich bei Anwesenheit von organischen Substanzen im Lichte blau. Eine Auflösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure wird in der Sonne blaugrün; aber nur mit organischen Substanzen (Phipson, Photogr. Archiv 1863, pg. 249. — Später Chem. News. 1874, pg. 33; Fortschr. d. Physik 1874, pg. 60) von ihm nochmals als Actinometer empfohlen).

Mangan. Mangansaures Kali ist lichtempfindlich und gibt auf Papier positive Bilder, ebenso Mangansuperoxyd in Cyankalium gelöst (Monckhoven). Die rothe wässerige Lösung des oxalsauren Manganoxydes entfärbt sich im Sonnenlichte, langsamer im violetten und blauen Lichte unter Bildung von oxalsaurem Manganoxydul und Kohlensäure (Döbereiner). — Manganoxydulhydrat oxydirt sich im rothen Lichte an der Luft am meisten. Im dunklen und im grünen Lichte erfolgt die Oxydation langsamer als im rothen Lichte, am langsamsten aber im Violett, welches verzögernd (reducirend) wirkt. Wenn man die Oxydation im Dunklen = 1 setzt, so ist sie nach Chastaing in verschiedenfarbigem Lichte folgende:

	a.	b.
Im Dunklen	1·00	1·00
Im Roth	1·18	1·38
Grün	—	0·98
Violett	0·57	0·57

Kaliumjodid zerfällt im Lichte in Kaliumhydroxyd und Jod (Loew, Fortschritte d. Physik 1869, pg. 413). Anwesenheit von Kohlensäure und Luft befördert den Process (Battandier); namentlich bei Gegenwart von Zuckerlösung wird das Jodkalium bald gelb (Durewell.

Photogr. Corresp. 1876, pg. 120 aus Chem. Centralbl.). Ebenso ist auch Jodammonium lichtempfindlich. Auf die Jodide wirkt blaues Licht stark, gelbes sehr wenig ein

Jodwasserstoff zerlegt sich unter dem Einflusse des weniger brechbaren Theiles des Spectrums in Jod und Wasserstoff (Lemoine, Poggend. Beibl. Bd. 1, pg. 510).

Die wässerige Jodlösung verändert sich im Lichte nicht (Vogel, Photogr. Corresp. 1866, pg. 62). Die blaue Auflösung des Jodstärkemehls im Wasser wird durch das farblose Licht und durch den gelben und grünen Strahl des Spectrums unter Erzeugung von Jodwasserstoff ganz entfärbt, durch den rothen und blauen Strahl nur schwach und durch den violetten gar nicht, so dass dieser umgekehrt die entfärbende Wirkung am Tageslichte aufhebt (Grotthus).

Bromwasser verhält sich dem Chlorwasser ähnlich.

Das Chlorgas vereinigt sich mit anderen Körpern vorzugsweise unter der Einwirkung des Lichtes, hauptsächlich des blauen und violetten, während rothes und gelbes die Verbindung nur in sehr geringem Grade oder gar nicht bewirkt.

Dies gilt namentlich von einem Gemenge von Chlor und Wasserstoff, welche sich im Lichte (bei grellem Lichte unter Explosion) zu Chlorwasserstoff vereinigen. Das Maximum der Wirkung übt das Sonnenspectrum zwischen G und H (Fabre und Silbermann, Annal. Chem. Phys. [3], Bd. 37, pg. 297). Im Indigo, wo nach Draper die Wirkung am stärksten ist, wirkt das Licht 700 mal stärker als im äussersten Roth. Bunsen und Roscoë fanden zwei Maxima in der Wirkung des Spectrums, eines zwischen G und H, dann nimmt die Wirkung bis gegen H etwas ab, steigt bis zur Linie l im Beginne des Ultravioletten, um dann im Ultravioletten allmählig abzunehmen; schon vor der Grenze des im Fluorescenzlicht sichtbar werdenden Spectrums wird die Wirkung unmerklich (Poggend. Annal., Bd. 108, pg. 267.)

Die von Bunsen und Roscoë erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die, die Wirkung der verschiedenen Bündel des Sonnenspectrums angebenden Zahlen, sind die nach der willkürlichen Einheit des Apparates gemessenen, in einer Minute gebildeten Salzsäuremengen. Die Bezeichnung der Bündel gibt die Grenzen der durch den Spalt gehenden Strahlen an; so bedeutet C—$\frac{1}{2}$DE, dass ein Bündel durch den Spalt ging, dessen eine Grenze die Fraunhofer'sche Linie C, dessen andere Grenze die Mitte zwischen D und E war; $\frac{1}{5}$DE—E bedeutet ein Bündel, dessen eine Grenze um $\frac{1}{5}$ des Abstandes E von D hinter D, dessen andere Grenze bei E lag u. s. f.

$C-\frac{1}{2}DE$ 0.5	$H_1-\frac{3}{4}JM_1$ . . . . . 55·1
$\frac{1}{5}DE-E$ . . . . . . 1·3	$\frac{4}{5}OM_1-N_4$ . . . . 38·6
$\frac{3}{4}DE-F$ . . . . . . 1·4	$N_1-\frac{3}{4}QR$ . . . . . . 18·9
$\frac{1}{5}FG-G$ . . . . . . 28·4	$\frac{1}{2}N_4Q-\frac{1}{3}RS$ . . . . 12·5
$G-\frac{4}{5}GH$ . . . . . 54·5	$\frac{1}{2}RS-\frac{2}{3}ST$ . . . . 2·1
$\frac{1}{5}GH-H$ . . . . . . 60·5	$\frac{3}{4}ST-\frac{2}{3}UV$ . . . . 1·2
$\frac{3}{5}GH-J$ . . . . . . 52·7	

Dass auch die chemische Wirkung des Lichtes in Folge der Absorption, also des Ueberganges einer gewissen Menge lebendiger Kraft der Aetherbewegung auf die Molecüle des Körpers zu Stande kommt, zeigten Bunsen und Roscoë durch Messung der Absorption im Chlorgase, wenn sie ohne chemische Wirkung stattfindet und Vergleichung mit derjenigen Absorption, die im Chlorknallgase stattfindet, wenn das Licht gleichzeitig eine Verbindung der Gase zu Salzsäure bewirkt. Der Extinctionscoëfficient des mit gleichem Volumen Luft verdünnten Chlorgases ist $= \frac{1}{346.6}$. Der Extinctionscoëfficient des mit gleichem Volumen Wasserstoff gemischten Chlorgas ist $= \frac{1}{234}$. Der letztere ist also beträchtlich grösser, ein Beweis, dass zur chemischen Action eine derselben proportionale Lichtmenge verbraucht wird. Die Differenz zwischen beiden gibt den chemischen Extinctionscoëfficienten $= \frac{1}{723}$. Derselbe zeigt, dass wenn in dem Chlorknallgase das Licht nur zur chemischen Action verbraucht würde und keine sonstige Abgabe der Bewegung stattfände, dass dann das Licht der zu den Versuchen benützten Quelle in einer Schicht von 723 mm. Dicke auf ein Zehntel seiner chemischen Wirksamkeit geschwächt werden würde. Für andere Lichtquellen, welche ein anderes zusammengesetztes Licht liefern, würde der Zahlenwerth natürlich ein anderer.

Chlor zersetzt Wasser am Lichte, unter Bildung von Salzsäure, während Sauerstoff entweicht. Auch organische Kohlenwasserstoffe werden von Chlor im Lichte viel leichter zersetzt als im Dunklen.

Sumpfgas und Aethylen vereinigen sich im Dunklen nicht mit Chlor, im zerstreuten Lichte aber rasch, im Sonnenlichte so heftig dass der Prozess mit einer Explosion endigen kann (Regnault und Laurent, Ann. chim. et. phys. [2], Bd. 60 bis 71.) Aehnlich verhält sich Chlor mit Benzin und Naphtalin, unter dem Einflusse des Lichtes. — Auch andere Substanzen, wie Aether, Alkohol, Essigsäure, Cyanwasserstoff vereinigen sich im Lichte leichter mit Chlor. Brom und Jod wirken ähnlich aber schwächer.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt sich am Lichte in

Sauerstoff und Untersalpetersäure und zwar findet dieses hinter weissem und blauem, nicht hinter gelbrothem Glase statt (Seebeck).

Weisser Phosphor in verschiedenen Gasen oder Wasser befindlich, verwandelt sich im Sonnenlichte oder im violetten Lichte rasch in rothen Phosphor; im rothen Lichte geht diese Zersetzung langsamer vor sich (A. Vogel, Schweigger, Jour. f. Chemie u. Phys., Bd. 7, pg. 95, Bd. 9, pg. 236; Böckmann, Scherer, Annal. d. Chem., Bd. 5, pg. 243).

Ferridcyankalium wird im Lichte allmählig unter Bildung von Ferrocyankalium (neben einem blauen Körper) reducirt; nur blaues und violettes, nicht aber gelbes Licht wirkt zersetzend ein. (Herschel, 1842; Arch., Bd. 5, pg. 464. — A. Vogel, Chem. Centrbl. 1871, pg. 114). Die Gegenwart von organischen Substanzen, z. B. Papier begünstigt die Reduction. Die wässerige Lösung wird im Violett etwa doppelt so stark als im Roth zu Ferrocyankalium reducirt (Chastaing).

Die Zersetzung des Feridcyankaliums im Lichte wird durch die Anwesenheit von Gelatine (ähnlich wie beim Kaliumchromat) wesentlich erhöht (Gintl, Chem. Centrbl. 1871, pg. 591; Phot. Arch., Bd. 12, pg. 277).

Ferridcyankalium auf Papier ist ziemlich lichtempfindlich; es geht hauptsächlich in Ferrocyankalium über. Das im Lichte reducirte Salz kann mit Eisenchlorid, Urannitrat (Niepce, Schnauss, Lexicon, pg. 154), Silbernitrat, Kobaltsalzen (Burnett, Phot. Not. 1858; Jahrber. Phot. 1858, pg. 64) sichtbar gemacht werden. Ein Gemenge von Ferridcyankalium mit Ammoniumoxalatlösung fand ich lichtempfindlicher als ersteres allein; dabei bildet sich aber ein bläulicher Niederschlag. — Ferridcyankalium und Eisenchlorid scheiden allmählig aus der Lösung einen Niederschlag von Berlinerblau ab; nach meinen Versuchen scheint die Empfindlichkeit gegen grünes und gegen blaues Licht nicht so sehr zu differiren, als beim Chlorsilber, ja selbst beim Eisenoxalat; beide, namentlich letzteres, zersetzen sich im Lichte aber viel rascher, als das erwähnte Gemenge. Rothes und gelbes Licht wirken sehr wenig ein. Nach Herschel wirkt das ganze sichtbare Spectrum ein; besonders das Blau und Violett, nur schwach das Gelb bis zum äussersten Roth. —

Eine Lösung von Ferridcyankalium und Quecksilberchlorid trübt sich im weissen Lichte rasch, aber nicht hinter rothem und gelben Glase, unter Ausscheidung eines blaugrünen Niederschlages, in erster Linie wird dabei das Chlorid in Chlorür verwandelt. — Gemischte Lösungen von Ferridcyankalium mit Bleinitrat oder Urannitrat werden im Lichte langsam trübe; ersteres scheidet einen hellblauen, letzteres einen braunen Niederschlag aus. Es geht die Reduction des Ferridcyankaliums

voraus; farbiges Licht wirkt auf solche Gemenge ähnlich wie auf die oben erwähnten

Berlinerblau wird im Sonnenlichte unter Verlust von Cyan entfärbt, auch im luftleeren Raume (Chevreul). Im Dunklen stellt sich die blaue Farbe unter Wiederaufnahme von Sauerstoff wieder ein (Graham-Otto, Chemie, 1872, pg. 1205). Rothes Licht wirkt besonders auf Berlinerblau ein (Baudrimont, Photogr. Corresp. 1878, pg. 173). Eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure scheidet nach Schoras (Berl chem. Ges. 1870, pg. 11) im Lichte unlösliches Berlinerblau aus; dem widerspricht Böttger (Chem. Centralbl. 1870, pg. 182).

Nitroprussidnatrium. Die wässerige Lösung bildet im Lichte einen blauen Niederschlag; auf Papier erhält man ein schwach blaues Bild, das mit Eisenvitriol gekräftigt werden kann. Eigenthümlich ist die Wirkung des farbigen Lichtes auf ein mit Chlorsilber und überschüssigem Silbernitrat präparirtes Papier, welches dann in Nitroprussidnatriumlösung getaucht wurde. Solche Papiere geben alle natürlichen Farben wieder, mit verschiedener Lebhaftigkeit je nach der Concentration des Silbernitrates. Wurde alles freie Silbernitrat entfernt, so erhält man nur ein schwarzes und weisses Bild, ohne Wiedergabe der Farben (Beakenbridge, Wittstein's Vierteljahrschr. Bd. 9, pg. 366; Zeitschr. Phot. 1861, pg. 128).

Ein Gemenge von Nitroprussidnatrium mit Eisenchlorid scheidet (wahrscheinlich unter dem Einflusse des violetten Endes des Spectrums) im Licht Berlinerblau aus; bei 100° C. aber wird es nicht zersetzt. Das Sonnenlicht scheidet nach Roussin (Phot. Arch. 1865, pg. 342) eine der bestrahlten Fläche und der Intensität des Sonnenlichtes proportionale Menge Berlinerblau aus; dieses kann gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen werden oder man kann die Abnahme des spec. Gew. der Lösung bestimmen. Es wurde als Actinometer verwendet, ist aber nach meinen Versuchen wohl lichtempfindlicher als Ferridcyankalium mit Eisenchlorid, dagegen viel weniger als Eisenoxalat. Bei der Abwesenheit freier Säure ist die Empfindlichkeit etwas grösser. A. Vogel stellte fest (Bayrisches Kunst- und Gewerbeblatt; Phot. Arch. 1871, pg. 92), dass eine sehr hellbrennende Petroleumlampe (welche sehr arm an Violett und Ultraviolett ist) nach 24 Stunden wohl eine Blaufärbung, aber keinen wägbaren Niederschlag erzeugt, dagegen Magnesiumlicht (reich an Ultraviolett) schon in kurzer Zeit zersetzend einwirkt.

Metallisches Arsen in verdünnter Kalilauge oxydirt sich an der Luft zu arsenigsaurem Kali. Diese Versuche wurden im Gaslicht vorgenommen, welches reich an gelben und rothen Strahlen, arm an blauen und violetten ist und daher schärfere Resultate für Roth gibt. Die Oxydation zu arseniger Säure geschah in folgendem Verhältnisse:

	a.	b.	c.	d.
Im Dunklen	1·00	1·00	1·00	1·00
Violett	1·00	0·98	0.92	0·93
Roth	1·04	1·06	1·10	1·20
Grün	—	—	1·00	—

Wie bei den Eisensalzen so wirkt auch hier das Violett reducirend (d. h. die Oxydation verzögernd). Roth oxydirt, Grün ist indifferent.

Arsenige Säure in verdünnter alkalischer Lösung oxydirt sich zu arsensaurem Salz Es zeigte sich nach einigen Tagen, dass das Minimum der Oxydation im Violett, das Maximum im Roth stattgefunden hatte; doch waren die Differenzen schwach.

Sehr verdünntes Schwefelwasserstoffwasser. Violettes Licht wirkt kaum anders als gänzlicher Lichtausschluss; rothes Licht zerstört dagegen den Schwefelwasserstoff unter Oxydation am raschesten.

Einfach Schwefelnatrium und mehrfach Schwefelnatrium zeigt eine variable Ausscheidung von Schwefel und Hyposulfit in verschiedenfarbigem Licht. Die Zersetzung ist im Grün, Violett und Dunklem nahezu gleich gross, rothes Licht befördert die Oxydation am meisten.

Schwefelige Säure verwandelt sich unter dem Einfluss des violetten Lichtes in Schwefelsäure (also eine Oxydation im Violett, anscheinend ein Widerspruch gegen Chastaing's Gesetz). Da diese Reaction aber im luftleeren Raum und unter Abscheidung von Schwefel erfolgt, so ist offenbar die erste Wirkung des Lichtes eine Reduction der schwefeligen Säure in Schwefel und Sauerstoff, welcher letztere die schwefelige Säure oxydirt.

Organische Stoffe. Dieselben zersetzen und verbinden sich häufig unter dem Einflusse des Lichtes leichter, als ohne demselben. Namentlich die Oxydation wird im Lichte beschleunigt. Viele Farbstoffe bleichen unter Oxydation im Lichte aus. So erklärt sich das Ausbleichen der organischen Farbstoffe, wie Safflor, Orseille, Indigo, Blauholz, Brasilienholz, Curcuma etc. am Lichte.

Man unterscheidet zwar gewöhnlich zwischen echten und unechten Farben, je nachdem sie dem Lichte widerstehen. Indess eine wirklich echte organische Farbe gibt es nicht, sie alle erleiden Veränderungen durch das Licht, nur die einen langsamer und geringfügiger, als andere.

Im Lichte verblasste Pigmente nehmen häufig nach längerer Zeit in der Dunkelheit wieder einen tieferen Ton an, wie solches durch genaue, vergleichende Versuche nachgewiesen worden ist (A. Vogel).

Chevreul las 1857 in der französischen Academie der Wissenschaften eine Abhandlung vor, worin er zeigte, dass bei dem Verbleichen der organischen Farbstoffe im Lichte auch Sauerstoff nothwendig sei,

aber auch das Licht; die Farben widerstehen dem Lichte im luftleeren Raume ebenso gut, wie der Luft im Dunklen (Compt. rend. 1854 und 1858; Dingler, Polyt. Journ. Bd. 134, pg. 297, Bd 151, pg. 440).

Namentlich auf Pflanzenfarben wirkt das Licht stark ein, und zwar verschieden je nach seiner Farbe. Fast alle Strahlen können Wirkungen hervorbringen. So wird der gelbe Fleck, den die Corchorus japonica einem Stück Papier aufprägt, gebleicht durch grüne bis violette Strahlen. Das Rosenroth der Levkoje wird in ähnlicher Weise durch die gelben und rothen Strahlen geändert; die reiche blaue Farbe der Viola odorata, durch kohlensaures Natron grün gemacht, wird durch dieselbe Gruppe von Strahlen gebleicht. Das Grün des Fliederblattes wird durch das äusserste Roth verändert. Diese Beispiele beweisen, dass jeder Theil des Spectrums Activität zeigt, da einige vegetabilische Farben von diesen, andere von anderen Strahlen afficirt werden (Herschel, Becquerel, La lumière pg. 101; Draper, Photogr. Corresp. 1873, pg 71). Die Entfärbung der Blumenblätter von Papaver Rhoeas erfolgt hinter blauem Glase schneller, als hinter weissem (A. Vogel). Nach Herschel bleichen die Farben der Blumen in solchem Lichte am raschesten, welche zu der Farbe der Blumen complementär ist; so bleichen gelbe Blumenfarbstoffe vorzugsweise im blauen Lichte, violette im grünen, blaue im rothgelben Lichte.

Die Theerfarben (Anilinfarben) sind sehr lichtempfindlich. Im Lichte werden sie rasch gebleicht. Wie V. Tóth und ich fanden (für Chrysoïdin und Anilinroth), ist das blaue und violette Licht hievon die Hauptursache, denn werden die gefärbten Papiere hinter gelb-grünem Glase, welches kein Blau und Violett durchlässt, oder hinter rothem belichtet, so bleiben sie über's Jahr intact, während sie am Tageslicht sehr rasch die Farbe verlieren.

Die Farben der Schmetterlingsflügel bleichen am meisten im weissen und violetten Lichte aus, welches letztere von allen farbigen Lichtstrahlen am stärksten wirkt (Capronnier, Photogr. Mitth. Bd. 14, pg. 50).

Cyanin ist besonders für das gelbe Licht empfindlich; es absorbirt jenen Theil des Spectrums am kräftigsten (d. i. Gelb), gegen welchen es am empfindlichsten ist (s. o.).

Lackmus oxydirt sich am stärksten im Violett, weniger im Roth, fast gar nicht im Dunklen (Chastaing). Nach anderen Angaben wirkt auf Lackmus das gelbe Licht am stärksten ein.

Die fetten Oele oxydiren sich an der Luft allmählig; durch Wärme oder durch Licht wird diese Oxydation beschleunigt. Hier wirken die blauen und violetten Strahlen energischer als die weniger brechbaren ein (Cloëz, Compt. rend. 1865, pg. 321 und 981. — Chastaing).

Leinölfirniss (mit Bleiglätte dargestellt) wird im Lichte durch Oxydation in Aether und fetten Oelen unlöslich (Labord, Bull. Soc. Phot. 1858).

Bei den ätherischen Oelen, welche Kohlenwasserstoffe sind, ist die Oxydation im violetten Lichte am grössten, dann folgt rothes und grünes Licht; am schwächsten ist sie im Dunklen (Chastaing).

Terpentinöl ergab folgende relative Oxydation:

	a.	b.	c.	d.
Im Dunklen	1·00	1·00	1·00	1·00
Im rothen Licht	2·36	1·94	2·30	2·00
Violett	2·57	2·98	2·66	3·00

Aus allen Versuchen geht die starke Wirkung des violetten Lichtes hervor.

Citronenöl gibt dieselben Resultate wie Terpentinöl. Die Oxydation ist:

	a.	b.
Im Dunklen	1·00	1·00
Roth	2·23	1·41
Grün	2·43	1·44
Violett	3·14	2·05

Das Citronenöl absorbirt langsamer Sauerstoff als Terpentinöl; das Gesetz der Absorption unter farbigem Licht aber bleibt dasselbe.

Xylen. Auch hier war das Maximum der Absorption im Violett, das Minimum im Dunklen. Exponirt wurde 2 bis 8 Tage.

Bei den Aldehyden verläuft die Oxydation im Dunklen langsamer als im Lichte. Sie ist (im Sommer) im Dunklen etwa 1, im Gelb 2, im Violett 3.

Chastaing ermittelte hiefür folgende Zahlen:

Aldehyd (gewöhnlicher). Die Oxydation betrug nach 2 bis 3 Tagen:

	a.	b.	c.
Im Dunklen	1·00	1·00	1·00
Roth	1·28	1·88	1·50
Violett	1·53	2·72	2·33

Zimmtöl oxydirt sich langsamer als Aldehyd. Es oxydirte sich in etwa 8 Tagen:

	a.	b.
Im Dunklen	1.00	1·00
Im Roth	1·10	1·81
Violett	2·17	2·45

Bittermandelöl. Nach etwa 3 bis 12 Tagen war die Oxydation:

	a.	b.	c.
Im Dunklen	1·00	1·00	1·00
Im Gelb	1·44	—	—
Violett	3·00	1·50	1·66
Roth	—	1.13	1·30
Grün	—	1·33	1·35

Aether (gewöhnlicher Aethyläther) oxydirt sich im Violett am raschesten, weniger im Roth, am langsamsten im Dunklen (Chastaing).

Im Dunklen	1·00
Roth	1·20 bis 1·40
Violett	2·50 bis 3·50

Phenol röthet sich im Licht in Folge einer Oxydation seiner Unreinigkeiten am meisten im Violett.

Mineralöle absorbiren unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff und führen ihn in Ozon über, welcher die Körper mit denen er in Berührung kommt leicht oxydirt (Grotkowsky, Bull. Soc. Chim. 1869 [2] pg. 75; Dingler, Bd. 191, pg. 173). Wahrscheinlich ist auch hier das violette Licht besonders wirksam.

Aloëtinctur, ursprünglich gelbroth, wird hinter violettem und blauem Licht nach einiger Zeit blutroth (Oxydation), während rothe Strahlen keine Veränderung hervorbringen (Marbach, Physik. Lexicon, Bd. 4, pg. 478).

Asphalt und Harze. Werden diese Substanzen in Alkohol, Aether oder flüchtigen Oelen aufgelöst, eine solche Lösung in eine dünne Schicht ausgebreitet und dem Lichte exponirt, so oxydiren sich die getroffenen Stellen und werden unlöslich. Asphalt gibt ein Bild des Spectrums von H bis A, also über den ganzen sichtbaren Theil (Draper). Kautschuk (Swan, Phot. Mitth. Bd. 7, pg. 307) und Santonin (Vogel, Lehrbuch d. Photogr. pg. 21) verändern sich ebenfalls im Lichte.

Guajacharz, gepulvert oder in alkoholischer Lösung auf Papier aufgestrichen, färbt sich im weissen oder violetten Lichte grün (Oxydation), dagegen im rothen unter Reduction gelb (Wollaston, Herschel). Ist die Luft ausgeschlossen, so färbt sich Guajac am Lichte nicht grün (z. B. in einer Wasserstoffatmosphäre). Die grüne Färbung entsteht durch die Bildung eines blauen in Alkohol unlöslichen Körpers nebst dem noch unzersetzten gelben Stoffe (Biot, Compt. rend. Bd. 8, pg. 598). Das mit alkoholischer Guajaclösung getränkte Papier färbt sich in einem Gemenge von Chlor und Luft grünlich gelb; das Spectrum bringt nun darauf ziemlich deutlich alle natürlichen Farben, mit Ausnahme des Grün, hervor. Nach kurzer Zeit verschwinden aber diese Farben (Herschel, Zenker, Photochromie 1868, pg. 17; Philos. transact. 1842). Guajac-Papier färbt sich nicht, wenn man das Ultraviolett von H an ausschliesst (indem man das Licht durch Chininlösung fallen lässt); im Spectrum bläut es sich von H bis T (Becquerel).

Chininsulfat erleidet von jenen Strahlen, welche die Fluorescenz erregen (besonders Ultraviolett), eine moleculare Umlagerung in Chinidinsulfat.

Ebenso wird Curcuma von jenen Strahlen am meisten afficirt, welche die Fluorescenz erregen. Curcumapapier wird unter violettem und grünem Glas unter Oxydation entfärbt, dagegen unter rothem nicht (Chastaing). Curcumapapier wird im Lichte verändert, auch wenn es seine Farbe nicht wesentlich ändert: Verdünntes Kalkwasser bringt auf einem dem Lichte ausgesetzten Curcumapapier keine braune Färbung hervor, während dasselbe Kalkwasser auf dem vor dem Lichte geschützten Papier eine deutliche Reaction zeigt (A. Vogel, Phot. Arch. 1871, pg. 97).

Auf die Aetherbildung hat das Licht fast gar keinen Einfluss; anfangs ist die Wirkung schwach und wird mit der Zeit Null, bevor noch die Aetherbildung beendet ist (Chastaing).

Chlorophyll (Blattgrün). Die Lösungen des Chlorophyll werden im Lichte unter Entfärbung oxydirt und zwar in verschiedenem Grade je nach der Natur des Lösungsmittels. Chlorophyll in folgenden Flüssigkeiten gelöst, wird im Lichte entfärbt:

Chlorophyll	in 75° Alkohol	gelöst nach	0.05 Stunden
„	in Benzol	„ „	0.11 „
„	in Aether	„ „	0.20 „
„	in Olivenöl	„ „	3.50 „

Am stärksten wird Chlorophyll durch jene Strahlen oxydirt, welche es absorbirt, d. i. Rothorange. Verdünnte Lösungen zersetzen sich leichter als concentrirte. (Gerland, Fortschr. Phys. 1871, pg. 468; — 1872, pg. 433; Wiesner, Fortschr. Phys. 1874, pg. 609).

Im Allgemeinen verhält sich die weingeistige Chlorophylllösung gegen das Spectrum dem Chlorsilber gerade entgegengesetzt: Cossa (Deutsch. chem. Ges. 1874, pg. 358) setzte eine solche Lösung und Chlorsilberpapier einmal hinter Kaliumbichromat, das anderemal hinter schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak dem Lichte aus; bei der ersten Anordnung war das Chlorophyll entfärbt, das photographische Papier kaum angegriffen; bei der zweiten das Chlorophyll unzersetzt, das Chlorsilber aber geschwärzt.

Xanthophyll aber wird nach Wiesner von den durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak gegangenen Strahlen am schnellsten zersetzt; das grüne, gelbe und rothe Licht wirkt sehr wenig ein.

Dass das Bleichwerden der Pflanzen der Abwesenheit des Lichtes zuzuschreiben ist, war schon 1778 bekannt (Bonnet, Duhamel, Meese; Jour. de phys). Besonders den Wirkungen des gelben und rothen Lichtes ist das Chlorophyll zugänglich. Gardner erkannte schon 1854, dass die grünen Pflanzenblätter unter gelbem Glase rascher Kohlensäure zerlegen und Sauerstoff frei machen, als unter blauem. Deherain und namentlich Pfeffer (Pogg. Ann. 1872, pg. 442) untersuchten die durch, in Wasser getauchte, Blätter hervorgerufene photochemische Wirkung,

indem sie das entweichende Sauerstoffgas massen. Pfeffer fand, dass sich folgende Mengen von Gasblasen entwickelten:

Roth = 25·4, Orange = 63·0, Gelb = 100·0, Grün = 37·2,
Blau = 22·1, Indigo = 13·5, Violett = 7.1.

Diese Gasentwicklung scheint jedoch keinen Massstab abzugeben für die Menge der zersetzten Kohlensäure. Timiriazeff (Compt. rend., Bd. 94, pg. 1236; Phot. Mitth. 1877, pg. 146) wies durch sehr exacte Spectralversuche und Analysen nach (indem er die Blätter in einer Kohlensäurehältigen Atmosphäre belichtete), dass die stärkste Zersetzung der Kohlensäure in Roth, zwischen B und C auftritt; gerade diese Strahlen werden aber vom Chlorophyll am kräftigsten absorbirt. Im Orange, Gelb, Grün nimmt die Menge der zersetzten Kohlensäure ab; im äussersten Roth tritt nicht nur keine Zersetzung auf, sondern es hat sich sogar Kohlensäure in Folge der Athmung entwickelt. Draper, Lommel (Pogg., Bd. 143, pg. 581), Müller (Fortschr. Phys. 1872, pg. 446) sprachen sich schon früher in demselben Sinne wie Timiriazeff aus; letzterer entschied erst die strittige Frage. — Das Ergrünen der Mono- und Dikotyledonen kann zwar durch alle Theile des Spectrums bewirkt werden. Die Wirkung des gelben Strahles soll die kräftigste sein; am langsamsten wirkt Blau, Violett und Ultraviolett.

Sowohl die leuchtenden wie die dunklen Strahlen verstärken die Transpiration der Pflanzen. Ultraviolett scheint nach Wiesner (Wien. Anzeig. 1876, pg. 137) bei diesem Processe wenig zu leisten. Die dem Bereiche der Absorptionsstreifen des Chlorophylls angehörigen Strahlen begünstigen die Transpiration am meisten.

Nach Kraus (Fortsch. Phys. 1870, pg. 406) und Brillieux (Compt. rend. 1870, Bd. 70, pg. 521) erzeugt das Chlorophyll in Pflanzen nur unter dem Einflusse des Lichtes Stärke und zwar im rothen Lichte bedeutend mehr als im blauen. Famintzin hatte schon früher experimentell nachgewiesen, dass die Stärkebildung im Chlorophyll nur in dem gemischten gelben Lichte (hinter Kaliumbichromat) erfolgt, aber nicht hinter dem gemischten blauen (hinter Kupferoxyd-Ammoniak), in welchem die schon gebildete Stärke sogar verschwinden soll.

Das Licht ist für das organische Leben unumgänglich nothwendig, namentlich für das Wachsthum der Pflanzen. (Vergleiche meinen Bericht: „Das Licht und die climatischen Verhältnisse", Photogr. Corresp. 1878, pg. 172. — Becquerel, La lumière. Bd. 2, pg. 235 u. ff.). Im Lichte zerlegen die Pflanzen die Kohlensäure der Luft und geben Sauerstoff ab. Dass die Sauerstoffabscheidung durch die Blätter mit Zunahme der Lichtintensität vermehrt wird, dass die Bewölkung des Himmels sie verlangsamt und Finsternis sie aufhebt, ist lange bekannt. Im Dunklen athmen die Pflanzen wie Thiere, d. h. sie absorbiren Sauerstoff und

geben Kohlensäure ab; die Früchte athmen immer wie die Thiere. Das Licht macht die Blätter grünen und färbt die Blüthen. Ohne Licht bildet sich kein Chlorophyll; nur das Grün der Koniferennadeln bedarf zu seiner Entwicklung nicht des Lichtes.

Das Keimen der Pflanzen wird von den verschiedenen Lichtsorten beeinflusst.

Nach Hunt wirkt gelbes, rothes und grünes Licht hindernd auf die Keimung, blaues Licht befördert sie bedeutend. Bei der weiteren Fortentwicklung wirkt jedoch blaues Licht weniger günstig als gelbes und rothes, resp. weisses. Zantedeschi (Compt. rend. 1817, pg. 349) beobachtete das schnellste Keimen unter grünem, dann unter violettem Glase; gelbes, orangefarbiges und blaues wirkt ungünstiger.

Diesen ungenauen und widersprechenden Angaben (weil mit gefärbten Schichten erhalten) stellte Poggiali 1817 seine Beobachtungen im reinen Spectrum entgegen. Er fand, dass die Pflanzen unter dem Einflusse des rothen Lichtes schneller keimen als im grünen und in diesem wieder schneller als im violetten.

Manche Blumenstengel und Baumstämme biegen sich im Lichte Die tägliche Erfahrung lehrt, dass die Pflanzen dem Lichte zu wachsen. Dr. Gardner war der erste, welcher im Jahre 1844 die Details dieser Erscheinung im Spectrum untersucht hat. Wenn man Samen einige Tage keimen und wachsen lässt, entwickeln sich senkrechte Stämme von einigen Zoll Länge; werden diese dann so aufgestellt, dass ein Spectrum auf sie fällt, dann zeigen sie bald eine biegende Bewegung. Die Stämme in den andern Theilen des Spectrums drehen sich nach dem Indigo; die im Indigo biegen sich nach dem einfallenden Strahle. In's Dunkle gebracht nehmen sie wieder ihre aufrechte Stellung an (Photogr. Corresp. 1873, pg. 71). Die Hauptwirkung bringt das Indigo bei der Linie G. Aehnliches beobachtete Poggiali. (Compt. rend. 1842 und 1844). Die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen bewirken die Krümmung der Pflanzen, verlangsamen aber deren Wachsthum [1]).

Nach Böhm (Wiener Anzeig. 1874, pg. 47; Chem. Centrbl. 1874, pg. 312) bewirkt so schwaches Licht, welches keine Chlorophyllbildung mehr veranlasst, schon die heliotropische Krümmung. Diese Angaben gelten für den positiven Heliotropismus. (Streben nach dem Lichte).

[1]) Vergl. über die Wirkungen des Lichtes auf die Vegetation, Sachs, Botanik, 1874, pg. 727. Speciell, über die Wirkungen des farbigen Lichtes auf Pflanzen, Botan. Zeitg. 1865, wo auch die Literatur zusammengestellt ist. — Bert (Compt. rend., Bd. 73; Chem. Centrbl. 1872, pg. 22) behauptet, dass alle Farben der Vegetation schädlich sind und nur das weisse Licht wirklich zuträglich ist. Daher sollen die Gärtner von dem Gebrauche farbiger Gläser in den Gewächshäusern abstehen. — Ueber den Einfluss des Lichtes auf organische (thierische und pflanzliche) Wesen s. Foissac, Meteorologie 1859, pg. 65; Wiesner, Wiener Acad. Ber.

Viele Blumen zeigen eine Art Schlaf: Sie schliesssen dann die Blüthen. Unter dem Einflusse des blauen und gelben Lichtes erwachen sie nach Hoffmann (1850) leichter als unter dem des rothen und weissen. — Der Geruch einiger Blumengattungen ist bei Nacht weit intensiver als bei Tage; denn wie unter den Thieren viele am Tage ruhen und erst in der Nacht umherschwärmen, so sind auch einige wohlriechende Pflanzen am Tage unthätig. — Bei der Bewegung der Schwärmsporen wirken die weniger brechbaren Strahlen wie Dunkelheit, während die Richtung der Bewegung durch die blauen, violetten und wohl auch durch die ultravioletten bestimmt wird.

Die Wirkung der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen des Sonnenspectrums auf Pflanzen lässt sich in folgende Sätze formuliren (Sachs, Lehrbuch der Botanik 1874, pg. 709):

Die in dem weissen Sonnenlicht gemengten Strahlen verschiedener Brechbarkeit, die unserem Auge als verschiedenfarbige Bänder des Spectrums erscheinen, vertheilen ihre physiologische Wirkung auf die Vegetationsvorgänge in der Weise, dass chemische Vorgänge, sofern sie überhaupt vom Lichte abhängen, vorwiegend oder allein durch Strahlen mittlerer und niederer Brechbarkeit (Roth, Orange, Gelb, Grün) hervorgerufen werden; so das Ergrünen des Chlorophylls, die Zersetzung der Kohlensäure und Bildung von Stärke (oder Zucker, Fett) in Chlorophyll·

Dagegen bewirken die stark brechbaren Strahlen (Blau, Violett, Ultraviolett) vorwiegend oder allein die mechanischen Veränderungen, sofern sie überhaupt vom Licht abhängen; diese Strahlen sind es, welche die Geschwindigkeit des Wachsthums beeinflussen, die Bewegung im Protoplasma verändern, den Schwärmsporen eine bestimmte Bewegungsrichtung aufnöthigen, die Gewebsspannung in den Bewegungsorganen vieler Blätter somit deren Stellung verändern.

Auch auf das thierische Leben nimmt das Licht einen bedeutenden Einfluss. Schon Lavoisier schrieb am Ende des 18. Jahrhunderts (Traité élém. de chim.): „Ohne Licht war die Natur ohne Leben: todt, unbeseelt“. Ich thue hier nicht der abenteuerlichen neuen Vorschläge: „die Heilkraft des violetten oder blauen Lichtes in der Medicin anzuwenden“ Erwähnung. Dagegen ist die Beobachtung William Edwards (1824) von Wichtigkeit, dass Froscheier, welche sich in opaken Vasen befanden, umkamen, während jene, welche sich in einem durchsichtigen Glase befanden, sich regelmässig entwickelten; die Umwandlung der Kaulquappen wird im Dunklen verlangsamt. Manche Krankheiten, z. B. Sonnenstich, führt er auf zu starke Lichtwirkung, manche, z. B. scrophulöse Krankheiten, auf Lichtmangel zurück.

Beclard fand (Compt. rend. 1858, pg. 441), dass Fliegeneier unter blauem und violettem Glase sich rascher entwickeln, als unter

rothem, gelbem, grünem oder weissem. Guarinoni glaubt gefunden zu haben, dass violettes Licht einen günstigen Einfluss auf Seidenwürmer habe. Nach Selmi und Piacentini (Fortschr. d. Phys. 1871, pg. 463) athmen Thiere unter gelbem und grünem Glase am meisten Kohlensäure aus; diese Farben würden also am meisten die Athmung begünstigen. Moleschott constatirte (1855), dass Frösche am Tageslicht lebhafter athmen, als im Dunklen. — Die Sonne bräunt die Haut und röthet das Blut, während sich die Eskimos im langen Winter bleichen; wahrscheinlich dürfte hiebei das blaue und violette Licht am meisten wirken.

Der von Kühne in der Netzhaut des Auges entdeckte Sehpurpur wird durch das Licht gebleicht, wird aber bald wieder regenerirt. Er ist gegen Gelbgrün am stärksten, gegen Roth am schwächsten empfindlich; die Empfindlichkeit ist der Farbenabsorption analog. Sehpurpur geht im Lichte in Sehgelb über, welches besonders das blaue und violette Licht absorbirt und von diesem auch besonders rasch gebleicht wird.

Man weiss, dass die verschiedenen Farben auf Menschen und Thiere einen verschiedenen Einfluss nehmen. Auf den thierischen Organismus scheinen im Allgemeinen die blauen und violetten Lichtstrahlen am meisten einzuwirken, auf Pflanzen die gelben und rothen; jedoch ist diese Thatsache noch wenig untersucht. —

Wir haben gesehen, dass das Licht und sogar die einzelnen Spectralfarben bald oxydirend, bald reducirend wirken. Ist diese variable Oxydation oder Reduction an gewisse Gesetze gebunden? Kommt vielleicht einer Lichtsorte des Spectrums eine oxydirende, einer anderen eine reducirende Wirkung zu? Diese Frage lässt sich nach den vorhandenen Beobachtungen kaum mit Sicherheit beantworten.

Am vollständigsten sind die Studien Chastaing's über den Einfluss des farbigen Lichtes auf chemische Processe, namentlich auf die Oxydation. Da diese interessante Arbeit mir nur in kurzen deutschen Auszügen vorliegt (Poggend. Beibl. 1877, pg. 517; Phot. Corresp. Bd. 16; Jahrber d. reinen Chem. 1877), so sah ich mich veranlasst, sie aus dem Original (Annal. de Chim. et de Phys. 1877, pg. 145) etwas ausführlicher mitzutheilen, was zum Theile schon oben geschehen ist.

Die meisten Versuche dauerten Tage, Wochen, selbst Monate lang, weshalb Chastaing vorzog, relative statt der absoluten Zahlen anzugeben; deshalb wurde eine grosse Anzahl der Experimente unter gefärbten Gläsern, welche spectroskopisch untersucht worden waren, angestellt, dagegen in anderen Fällen im Lichtspectrum gearbeitet.

Weisses Licht. Wenn dieses auf eine binäre metallische Verbindung wirkt, so wirkt es in den allermeisten Fällen dem violetten Licht analog reducirend, seltener bewirkt es eine Oxydation. Für ge-

wöhnlich kann man also sagen, weisses Licht wirkt reducirend. Oxydationen sind häufig einer secundären chemischen Wirkung oder einer partiellen Lichtabsorption zuzuschreiben.

Violettes Licht reducirt Metallverbindungen und zwar in kürzerer Zeit als weisses Licht.

Das grüne Licht äussert keine bedeutende Wirkung; es reducirt schwach. Dem grünen Licht war stets etwas gelbes beigemengt.

Gelbes und rothes Licht scheint im ersten Momente auf Metallsalze gar nicht zu wirken. In der That zeigt es aber eine dem violetten Licht entgegengesetzte Wirkung.

Um die oxydirende oder reducirende Wirkung des Lichtes näher zu bestimmen, wurde stets ein Parallelversuch im Dunklen ausgeführt. Die Grösse der Oxydation wurde entweder durch Messung des absorbirten Sauerstoffs oder durch Titriren bestimmt. Bei der Messung der Absorption darf die Substanz nicht in directer Berührung mit dem Quecksilber sein; deshalb wurde dieselbe in ein kleines Gefäss mit ebenem Boden gebracht, dann die in der Glasröhre befindliche Luft durch Quecksilber abgeschlossen. In demselben Masse als Sauerstoff in der Röhre absorbirt wird, tritt Quecksilber ein; das Gewicht desselben gestattet leicht die Berechnung des Gasvolumens. In anderen Fällen wurde die Menge der oxydirten Substanz titrimetrisch bestimmt.

Bei den Versuchen muss die Temperatur gleich hoch sein, sonst treten störende Erscheinungen auf. Bei höherer Temperatur wird die Oxydation wesentlich beschleunigt und der Einfluss des Lichtes dadurch unkenntlich gemacht; schon Differenzen von 5 bis 6° C. sind von Einfluss. Dies war besonders beim Eisenvitriol beobachtet worden, weshalb bei allen Versuchen diese Temperatureinflüsse eliminirt wurden.

Aus seinen Beobachtungen mit Mangan, Eisen und Quecksilberverbindungen (s. o.) schliesst Chastaing:

1. Die chemische Wirkung des Spectrums auf die binären Verbindungen und auf die Salze ist eine doppelte: reducirend bei dem einen Theil des Spectrums, oxydirend bei dem andern. Er stellt die photochemische Wirkung durch zwei entgegengesetzte Curven dar: die eine die Reductionscurve (die man gewöhnlich kennt), die andere die Oxydationscurve, deren Existenz nicht nachgewiesen werden kann an einem Peroxyd, Perchlorid etc., sondern nur an leicht oxydirbaren Körpern.

2. Die reducirende chemische Wirkung ist viel ausgesprochener als die oxydirende chemische Wirkung. Es kommen aber Schwankungen der Intensität vor mit der Beschaffenheit des Himmels.

3. Die grünen Strahlen haben eine schwache chemische Kraft und wirken wie Blau.

4. Es folgt aus diesen zwei entgegengesetzten chemischen Wirkungen,

dass ein Punkt des Spectrums vorhanden sein muss, wo die Betheiligung des Lichtes bei den chemischen Processen Null ist. Dieser „neutrale Punkt“ liegt zwischen D und E.

Chastaing fasst die Bildung von Chlorwasserstoff als eine Reductionserscheinung (Verbindung mit Wasserstoff) auf, und führt die Abweichungen vom Jodsilber und von der schwefeligen Säure auf secundäre chemische Vorgänge zurück.

Bei den organischen Substanzen gelangte er zu folgenden Resultaten:

1) Die auf organische Körper ausgeübte photochemische Wirkung ist eine oxydirende.

2) Ihre Intensität ändert sich je nach dem Körper, doch ist dieselbe, wenn wir die Oxydation in der Dunkelheit = 1 setzen, im Roth = 2 und im Blauviolett etwa = 3.

3) Die oxydirende Wirkung im Grün ist im Anfang des Processes schwach, nimmt dann zu, um zuletzt grösser zu werden, als die im Roth sich zeigende.

Mischungen von organischen Körpern und unorganischen Salzen erleiden eine complicirte Zersetzung im Lichte. Der Effect wird zusammengesetzt aus Einzelwirkungen. Da aber jede reducirende Wirkung Sauerstoff im Status nascens erzeugt, der secundär oxydirend auf andere Verbindungen wirkt, wird die durch das Licht hervorgerufene Oxydation schneller verlaufen, als wenn die Substanzen isolirt belichtet würden; umgekehrt wird ein sonst gegen Licht unempfindliches Salz durch die Gegenwart organischer Verbindungen, welche von demselben stark oxydirt werden, noch reducirt.

Chastaing folgert aus der Beobachtung der Gemische von Urannitrat oder Eisenchlorid mit Alkohol oder Aether, dass verschiedene Fälle eintreten können:

1) Die rothen und gelben Strahlen oxydiren die organischen Substanzen weniger als sie das Salz oxydiren; die Folge davon ist keine Reduction des Salzes in dieser Gegend.

2) Die rothen und gelben Strahlen oxydiren die organische Substanz ebenso wie das Salz oder

3) sie oxydiren die erstere mehr, dann wird eine Reduction des Salzes erfolgen.

Bei der Untersuchung der fluorescirenden Substanzen gestalten sich die Verhältnisse gleichfalls sehr complicirt. Einige, wie die alkoholische Lackmuslösung, verändern sich unter dem Einflusse aller Strahlen ziemlich gleichmässig (s. o.), andere dagegen, wie Chininsulfat und Curcuma, nur unter dem Einflusse der die Fluorescenz erregenden; dabei tritt entweder eine moleculare Umwandlung auf, wie beim Chinin, oder aber eine Oxydation,

wie beim Curcuma. Es wird also nicht die gesammte lebendige Kraft der absorbirten, Fluorescenz erregenden, Strahlen als Fluorescenz wieder ausgesandt, sondern ein Theil derselben wird zur Leistung einer chemischen Arbeit verwendet.

H. W. Vogel wendete sich (Poggend. Beibl. 1877, pg. 681. – Ausführlicher Photogr. Mitth., Bd. 15. pg. 45) gegen die theoretischen Schlüsse Chastaing's. Zunächst bemerkt er, dass der Chastaing'sche Satz nicht giltig sei für Chlor-Wasserstoff-Knallgas, da dieses durch die violetten Strahlen in eine chemische Verbindung verwandelt werde und man mit Chastaing den betreffenden Process nicht als eine Reduction auffassen könne. Namentlich aber widersprechen die Eigenschaften der Silbersalze demselben. Auf diese wirkt Violett bis Roth reducirend (s. o.) und nur in seltenen Fällen lässt sich eine Oxydation nachweisen.

Ferner findet die kräftigste Zerlegung der Kohlensäure durch Pflanzen (also eine Reduction) im rothen Lichte statt (s. o.). Der Thatsache, dass gewisse Strahlen die Wirkung der anderen verhindern, die mit Chastaing's Theorie stimmen würde, stellt Vogel andere aus der Silberphotographie entgegen, z. B. dass ultramarin- oder kobaltblaues Papier, das doch weniger von den angeblich oxydirenden, also die Reduction hindernden, rothen Strahlen enthalten sollte, als weisses, doch weniger kräftig wirkt, als letzteres; dasselbe tritt auch am Krapplack hervor, der sehr viel mehr rothe Strahlen als das Kobaltpapier reflectirt und doch fast ebenso starke Wirkungen, wie das Ultramarin zeigt. Vogel fasst dann die bis jetzt bekannten Thatsachen über die Wirkung des Lichtes auf unorganische Körper dahin zusammen, dass Strahlen jeder Gattung sowohl oxydirende als reducirende Wirkungen hervorrufen können, je nach der Natur des Körpers, von denen sie absorbirt werden. Farbstoffe werden von denjenigen Lichstrahlen unter Oxydation am meisten gebleicht, welche sie absorbiren (also nicht immer von violetten).

Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis von den chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes ist es nicht möglich allgemeine giltige Gesetze aus der verhältnissmässig geringen Zahl von experimentellen Beobachtungen abzuleiten. Viele Erscheinungen lassen sich nicht von einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenfassen — wie die Controverse zwischen H. W. Vogel und Chastaing zeigt — und diese Widersprüche lassen sich nicht eher beseitigen bis nicht die Anzahl der beweiskräftigen empirischen Beobachtungen auf eine grössere Anzahl von Verbindungen ausgedehnt ist.

Ist es auch nicht möglich allgemein giltige Gesetze aufzustellen, so lassen sich doch die allermeisten der gemachten Beobachtungen in folgende Sätze subsummiren:

1) Das Licht von jeder Farbe vom äussersten Violett bis zum äussersten Roth, sowie die unsichtbaren ultrarothen und ultravioletten Strahlen können eine chemische Wirkung ausüben.

2) Jene Strahlen, welche chemisch auf einen Körper wirken, müssen auch von demselben verschluckt werden; die chemische Lichtwirkung hängt mit der optischen Absorption eng zusammen.

3) Jede Lichtsorte kann oxydirend und reducirend wirken, je nach der Natur des lichtempfindlichen Körpers.

4) Wenn sich auch die oxydirende Wirkung der rothen und die reducirende der violetten Lichtstrahlen nicht scharf sondern lässt, so kann man doch im Allgemeinen sagen, dass das rothe Licht auf metallische Verbindungen meistens oxydirend, das violette Licht aber meistens reducirend wirkt. Der Fall, dass das rothe Licht mitunter auch reducirend auf metallische Verbindungen wirken kann, tritt namentlich bei der latenten Lichtwirkung auf Silbersalze ein; eine oxydirende Wirkung des violetten Lichtes auf metallische Verbindungen ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden. — Auf die Verbindungen der Metalloïde unter einander scheint immer das violette und blaue Licht am kräftigsten einzuwirken, wie z B. auf Chlorknallgas, Salpetersäure, schweflige Säure, Jodwasserstoff etc. (Schwefelwasserstoffwasser wird aber durch rothes Licht rascher zerstört). Die Lichtwirkung ist je nach der Natur der Substanz theils oxydirend, theils reducirend. — Auf organische Verbindungen (namentlich farblose) wirkt in den meisten Fällen das violette Licht am kräftigsten oxydirend ein; Farbstoffe werden von jenen Lichtstrahlen am stärksten oxydirt, welche sie absorbiren. In allen Fällen ordnet sich aber die chemische Wirkung des farbigen Lichtes dem Gesetze unter, dass jene Strahlen am kräftigsten wirken, welche von der lichtempfindlichen Substanz stark absorbirt werden.

5 Nicht nur die Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper selbst, sondern auch die Absorption des Lichtes durch beigemengte Stoffe spielt bei der chemischen Wirkung des Lichtes eine wichtige Rolle. Die Lichtempfindlichkeit des ersteren wird für jene Lichtstrahlen, welche die letzteren absorbiren, häufig gesteigert. (Optische Sensibilisatoren.)

6. Eine dem lichtempfindlichen Körper beigemengte Substanz, welche den durch das Licht ausgeschiedenen Bestandtheil (Sauerstoff, Jod, Brom etc.) chemisch bindet, befördert die Zersetzung durch das Licht in Folge „prädisponirender Verwandtschaft“. Solche Körper nennt man chemische Sensibilisatoren.

7. Das Verhalten gegen farbiges Licht variirt bedeutend mit der Reinheit der betreffenden Verbindung und deren molecularen Zustand, eventuell mit der Art der Entwicklung des latenten Bildes.

8. Die directe Zersetzung einer Verbindung durch die Lichtstrahlen läuft nicht parallel mit der latenten Lichtwirkung.

9. Die Wirksamkeit des Sonnenspectrums schwankt bedeutend mit dem Zustande der Atmosphäre, so dass auch bei gleichem Sonnenstande und anscheinend reinem Himmel der chemische Effect nur selten gleich ist; absolute Zahlen über die chemische Wirkung der Spectralfarben lassen sich deshalb nur schwierig geben.

Manche der durch Licht bewirkten Veränderungen lassen sich auch durch Temperaturerhöhung hervorbringen. So werden viele der in Weingeist oder in Aether gelösten Metallchloride und deren Oxalate schon in der Siedehitze mehr oder weniger reducirt, besonders die organischen Silbersalze; Eisenvitriol wird nicht nur im rothen Lichte, sondern auch in der Wärme rascher oxydirt; die organischen Farbstoffe bleichen nicht nur an Luft und Licht, sondern auch in der Wärme; durch eine Temperatur von 150° bis 200° wird die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bewirkt. Aber in manchen Fällen kann eine höhere Temperatur das Licht durchaus nicht vertreten. Chlorsilber zersetzt sich selbst in der Glühhitze nicht, ebenso wenig Brom- und Jodsilber; die hohe Beständigkeit dieser so leicht durch das Licht zersetzlichen Körper ist ein in die Augen springender Beweis, dass Wärme- und Lichtwirkung selbständig verlaufen kann. Das Licht wirkt auch, wenn alle Wärmestrahlen durch geeignete (die Wärme, aber nicht das Licht absorbirende) Mittel, z B Alaunlösung, entfernt wurden. Es ist zu beachten, dass gerade die kälteren Theile des Spectrums vorwiegend die chemische Wirkung zeigen und nicht die wärmeren; die Versuche Rumford's, Gay-Lussac's und Thenard's (Gmelin, Handb. d. Chemie, 5. Aufl. 169), die chemische Wirkung des Lichtes aus der Temperaturerhöhung zu erklären, sind daher nicht zulässig. In vielen Fällen wird aber durch Erhöhung der Temperatur die Wirkung des Lichtes vermehrt.

Druck von Alf. Trassler in Troppau.